Über den zweiwertigen Stickstoff.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 9. Januar 1913

von

Hans Lecher

aus Wien.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.

1913.

Über den zweiwertigen Stickstoff.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät (II. Sektion)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 9. Januar 1913

von

Hans Lecher

aus Wien.

ACAD. LUDOVICIANA BIBL.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstraße Nr. 1.

1913.

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548312_0011

Vorwort.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Sie entstand auf Anregung und unter der liebenswürdigen, stets hilfsbereiten Leitung von Professor Dr. Heinrich Wieland, in dessen Arbeiten über die Tetraarylhydrazine[1]) sie sich einreiht. Ihm spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten und ergebensten Dank aus.

Ferner danke ich Seiner Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. A. von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse.

Der Verfasser.

---

1) Ber. 39, 1499, 3036; 40, 4260; 41, 3478, 3498; 43, 699, 3260; 45, 2600. — Ann. 381, 200, 217; 392, 127, 133, 156, 169, 186. (Zum Teil gemeinsam mit St. Gambarjan, H. Lecher, A. Süsser.) — S. Gambarjan, Ber. 41, 3507.

Inhaltsübersicht.

Theoretischer Teil.

Kapitel		Seite
I.	Radikale und Ionen	9
II.	Die Dissoziation der Tetraarylhydrazine	12
III.	Das ungesättigte Verhalten und die Additionsfähigkeit des Diarylstickstoffs	15
IV.	Die spontane Veränderung des Diarylstickstoffs	18
V.	Die Dissoziation der Diarylnitrosamine und die Spaltung des Tetraanisyltetrazens	26
VI.	Über die wechselnde Affinität freier Radikale zueinander	29
VII.	Die Spaltung der Tetraarylhydrazine durch Säuren und die Lungesche Diphenylaminprobe	31
VIII.	Dissoziation der Tetraarylhydrazine unter dem Einfluſs von Kathodenstrahlen	34

Experimenteller Teil.

Kapitel		
I.	Triphenylmethyl-Ion und -Radikal	36
II.	Tetraarylhydrazine und ihre Spaltungen	
	1. Tetraphenylhydrazin	36
	2. Sym.-Ditolyldiphenylhydrazin	41
	3. Tetratolylhydrazin	43
	4. Tetraanisylhydrazin	44
	5. Dodekanitro-tetraphenylhydrazin	47
III.	Diarylnitrosamine und ihre Spaltungen. Spaltung des p-Tetraanisyltetrazens	
	1. p-Tetraanisyltetrazen	48
	2. p-Dianisylnitrosamin	49
	3. p-Ditolylnitrosamin	49
	4. Diphenylnitrosamin	50
	5. N-Nitrosocarbazol	51
	6. p-Nitrodiphenylnitrosamin	52
	7. p-Dinitrodiphenylnitrosamin	54
	8. N-Nitroso-hexanitro-diphenylamin	55
IV.	Paarung verschiedener Radikale.	
	1. Diphenylstickstoff und Triphenylmethyl	56
	2. Ditolylstickstoff und Triphenylmethyl	57
	3. Dianisylstickstoff und Triphenylmethyl	58
	4. Dianisylstickstoff und Stickoxyd	59
	5. Dianisylstickstoff und Sauerstoff	60
V.	Bildung organischer Radikale durch Kathodenstrahlen	61

Theoretischer Teil.

Kapitel I.

Radikale und Ionen.

Vor nicht allzulanger Zeit herrschte noch ziemlich allgemein die Ansicht, dafs die Einheit der chemischen Valenz etwas Unteilbares sei. Wie das Atom als unzerlegbarer Stoff galt, so sollte die Einheit der Valenz eine nicht weiter in Komponenten teilbare Kraft sein.

Indes hat uns der Zerfall radioaktiver Atome und die Existenz materieller Elektrizitätsteilchen (Elektronen) gezeigt, dafs auch die Atome unter besonderen Bedingungen zerlegbar sind. Und gleichzeitig gewann in der Chemie die Theorie der Partialvalenzen immer mehr an Boden, welche die Teilbarkeit der Valenzeinheit aufstellt. Heute ist diese Hypothese durch ausgedehnte experimentelle Grundlagen in der anorganischen und organischen Chemie zu einer unentbehrlichen Theorie geworden.

Ein besonderes Kapitel in der Lehre von der geteilten Valenz bildet die Chemie freier Radikale. Nach der alten Auffassung können Radikale A_nB- nicht existenzfähig sein, da sich die an B befindliche freie Valenz mit der gleichen Valenz eines zweiten Radikales absättigen und die Verbindung $A_nB\ BA_n$ bilden mufs. Nun ist aber in neuerer Zeit die Existenz solcher freier Radikale, nämlich der Triarylmethyle Ar_3C bewiesen worden. Die Theorie der Partialvalenzen erklärt diese Tatsache durch die

Teilbarkeit der vierten Kohlenstoffvalenz, von der bei den erwähnten Radikalen ein mehr oder minder grofser Teil durch die aromatischen Reste absorbiert wird, so dafs der übrigbleibende Teil nicht mehr zur Bindung eines korrespondierenden Radikals ausreicht.[2])

Nun könnte man aber die Spaltung der Hexaaryläthane auch als eine elektrolytische Dissoziation[3]) auffassen, bei der die vierte Kohlenstoffvalenz elektrisch abgesättigt wäre. Man könnte dann ebenso wenig von „dreiwertigem" Kohlenstoff und von freien Radikalen sprechen, wie von „nullwertigem" oder freiem Natrium in einer Kochsalzlösung. Mir schien diese Möglichkeit noch nicht völlig widerlegt zu sein, so dafs ich mich zunächst mit dieser Frage experimentell beschäftigte.

Liegt bei den Hexaaryläthanen eine elektrolytische Dissoziation vor, so müssen ihre dissoziierten Lösungen den Strom leiten. Nun hat zwar Schlenk[4]) gezeigt, dafs die benzolischen Lösungen des vollkommen monomolekularen Tribiphenylmethyls nicht leiten, und ich habe feststellen können, dafs Triphenylmethyl in Benzol, Acetylentetrachlorid und Nitrobenzol[5]) ebenfalls den elektrischen Strom nicht leitet, woraus hervorgeht, dafs die erwähnten Lösungen keine Ionen enthalten können.

Andererseits aber leitet die intensiv gelbe Lösung von Triphenylmethyl in flüssigem Schwefeldioxyd den Strom[6]) und mufs daher Ionen enthalten. Sie enthält nach der Ansicht Waldens (l. c.) positive Triphenylmethylionen und negative SO_2-Ionen.

Aus der violettroten Lösung von Tribiphenylmethyl in flüssigem Schwefeldioxyd hat Schlenk[7]) sogar ein derartiges Anlagerungsprodukt isolieren können. Schlenk (l. c.) zeigte ferner, dafs bei der Elektrolyse einer Lösung von Triphenylbrommethan in flüssigem SO_2 an der Kathode Triphenylmethyl entsteht, das also hier tatsächlich als Kation vorhanden sein mufs.

Triphenylmethyl ist in organischen Lösungsmitteln wie in flüssigem Schwefeldioxyd vorhanden, aber nur in letzterem als Ion. Es

2) J. Thiele, Ann. 319, 134.

3) Vgl. Gomberg, Ber. 35, 2403.

4) W. Schlenk, Habilitationsschrift, München 1910, S. 22.

5) also in relativ stark dissoziierenden Solventien.

6) Walden, Ztschr. für physik. Ch. 43, 443 und 452. – Gomberg, Ber. 37, 2043.

7) Habilitationsschrift, München 1910, S. 19.

fehlte indes bisher an einer exakten Unterscheidung dieser zwei Arten Triphenylmethyl.

Es gelang mir nun, zunächst im optischen Verhalten der Triarylmethyle einen Unterschied zwischen Ion und Radikal zu finden. Während nämlich das Triphenylmethylion, wie es in Lösungen von Triphenylmethyl oder Triphenylhalogenmethan in flüssigem Schwefeldioxyd enthalten ist, keine Absorptionsstreifen im Spektralapparate zeigt, liefert das Radikal Triphenylmethyl, wie es z. B. in der benzolischen Lösung von Hexaphenyläthan vorhanden ist, ein sehr charakteristisches Absorptionsspektrum, einen scharfen Streifen im Grün.[8])

Des weiteren konnte ich in die Lösung von Triphenylmethyl in flüssigem Schwefeldioxyd Sauerstoff einleiten, ohne dafs sie entfärbt und Peroxyd gebildet worden wäre, woraus hervorgeht, dafs die grofse Reaktionsfähigkeit des ungesättigten Radikales bei dem elektrisch gesättigten Triphenylmethyl, dem Ion, nicht vorhanden ist.

Daher steht es fest, dafs in den Triarylmethylradikalen die vierte Kohlenstoffvalenz nicht elektrisch abgesättigt ist, sondern wohl zum Teil von den aromatischen Resten beansprucht wird.

Die Einführung von Aryl in das Methyl-Radikal H_3C- schwächt also die Valenz am Kohlenstoff und es dürfte daher wohl allgemein der Eintritt von aromatischen Resten in ein Radikal A_nB - die Valenz an B schwächen und unter Umständen zur Existenzfähigkeit des freien Radikales führen.

In der vorliegenden Arbeit soll nun gezeigt werden, dafs die Einführung aromatischer Reste in das Aminoradikal H_2N die dritte Valenz des Stickstoffs schwächt und die Existenzfähigkeit solcher Diarylstickstoffradikale Ar_2N in freiem Zustande ermöglicht.

Ich möchte an dieser Stelle darauf hinweisen, dafs nach Wieland[9]) sehr wahrscheinlich auch der Eintritt von Aryl ins Hydroxylradikal HO die zweite Sauerstoffvalenz schwächt und zum Auftreten freier Arylsauerstoffradikale ArO Anlafs gibt.

---

8) Eine Spektraltafel verschiedener Triarylmethyle geben Kurt H. Meyer und Heinrich Wieland, Ber. 44, 2559.

9) Ber. 44, 2550.

Kapitel II.

Die Dissoziation der Tetraarylhydrazine.

Die Analogie der Diarylaminogruppierung mit der Triarylmethylgruppe ist zuerst von A. v. Baeyer[10]) betont worden, als dieser seinerzeit dem vom Triphenylcarbinol abgeleiteten Carboniumtyp

$$(C_6H_5)_3C$$

den entsprechenden Azoniumtyp

$$(C_6H_5)_2N$$

zur Seite stellte.

Als Wieland vor sechs Jahren seine Untersuchungen über die Tetraarylhydrazine begann,[11]) äufserte er sich schon damals, es „möge auf gewisse Ähnlichkeiten hingewiesen werden, welche die Reihe des Tetraphenylhydrazins mit dem Triphenylmethyl gemeinsam hat und die in der ungesättigten Natur der beiden Moleküle ihren Ausdruck finden".

Inzwischen ist das „Triphenylmethylproblem" durch Schlenk[12]) endgültig dahin gelöst worden, dafs die Triarylmethyle wirklich als Radikale existenzfähig sind, eine Ansicht, die Wieland[13]) schon vor dem schönen experimentellen Beweis Schlenks geäufsert hat. Daher erschien es jetzt sehr verlockend, die Tetraarylhydrazine auf ihre Dissoziation in Diarylstickstoffradikale hin zu untersuchen.

Ich habe folgende Hydrazine in den Bereich meiner Untersuchungen gezogen:

10) Ber. 38, 583.
11) Ber. 39, 1499, bzw. 1505.
12) Habilitationsschrift, München 1910.
13) Ber. 42, 3028.

Tetraphenylhydrazin

$$(C_6H_5)_2N.N(C_6H_5)_2,$$

sym. p-Ditolyl-diphenyl-hydrazin

$$CH_3.C_6H_4(C_6H_5)N.N(C_6H_5)C_6H_4.CH_3,$$

p-Tetratolylhydrazin

$$(CH_3.C_6H_4)_2N.N(C_6H_4.CH_3)_2 \text{ und}$$

p-Tetraanisylhydrazin

$$(CH_3O.C_6H_4)_2N.N(C_6H_4.OCH_3)_2.$$

Von diesen Körpern waren Tetraphenyl- und Tetratolylhydrazin bereits wohl bekannt.[14]) Das sym. p-Ditolyl-diphenyl-hydrazin konnte ich leicht durch Oxydation von p-Tolyl-phenyl-amin in Acetonlösung mit Permanganat erhalten; die Darstellung ist ganz analog der des Tetraphenylhydrazins nach Wieland (l. c.).

Die Darstellung des p-Tetraanisylhydrazins war schon früher von Wieland vergeblich versucht worden; weder die Oxydation des p-Dianisylamins[15]) noch die Stickstoffabspaltung aus dem Tetraanisyltetrazen[16]) hatten das gewünschte Hydrazin geliefert. Den Grund für diesen Mifserfolg (die grofse Veränderlichkeit des Dianisylstickstoffs) werde ich im Kapitel IV noch besprechen. Nunmehr gelang die Darstellung dieses wichtigen Körpers durch Oxydation des p-Dianisylamins in ätherischer Lösung mit Bleidioxyd.

Von Wieland und Süsser[17]) wurde gleichzeitig u. a. das Tetrabiphenylhydrazin dargestellt und untersucht, das Analogon des vollkommen dissoziierten Hexabiphenyläthans. Zu ihrer Überraschung zeigte dieses Hydrazin aber eine geringere Ten-

14) Chattaway a. Ingle, Journ. chem. Soc. 67, 1090. — Wieland und Gambarjan, Ber. 39, 1500.

15) Ber. 41, 3494.

16) Ber. 41, 3504.

17) Ann. 381, 217.

denz zur Dissoziation als das Tetraphenylhydrazin, so dafs hier die Verhältnisse ganz anders zu liegen scheinen als in der Kohlenstoffreihe.

Es läfst sich nun zeigen, dafs ganz allgemein eine negative Substitution im Tetraphenylhydrazin dessen Dissoziationsfähigkeit herabsetzt, so z. B. die Substitution durch Phenyl (wie beim Tetrabiphenylhydrazin) oder durch Nitrogruppen, eine positive Substitution dagegen die Dissoziationsfähigkeit erhöht.[18])

Tetraphenyl-, sym.-p-Ditolyl-diphenyl- und p-Tetratolylhydrazin lösen sich in Benzol farblos auf. Sie sind bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung nur minimal dissoziiert. Eine schwache Dissoziation mufs man indes annehmen, da sie auch bei Zimmertemperatur die im Kapitel IV beschriebenen Veränderungen — wenn auch sehr langsam — erleiden.

Die Temperatur einer erkennbaren Dissoziation für diese Hydrazine liegt erst bei etwa 90°. Bei dieser hohen Temperatur verändern sich aber die gebildeten Radikale sofort und nur aus ihren Umsetzungsprodukten kann man auf ihr primäres Auftreten schliefsen. Die farblosen Lösungen der erwähnten drei Hydrazine färben sich beim Erhitzen zuerst grün; ich schreibe diese Farbe den vorübergehend auftretenden freien Radikalen zu; denn auch das Dianisylstickstoffradikal ist grün und die durch Kathodenstrahlen dissoziierten Tetraarylhydrazine (siehe Kapitel VIII!) sind ebenfalls grün gefärbt.

Das durch die positiven Methoxylgruppen substituierte p-Tetraanisylhydrazin ist viel stärker dissoziabel als die besprochenen Hydrazine. Es löst sich — obwohl in festem Zustande farblos — in Benzol oder Chloroform mit hellgrüner Farbe und ist in diesen Lösungen schon bei Zimmertemperatur sicher teilweise dissoziiert. Erwärmt man diese Lösungen rasch, so werden sie durch Zunahme der Dissoziation bedeutend intensiver grün; bei sofortigem Abkühlen geht die Intensität der Farbe wieder zurück. Dieses Phänomen (sowie das ganze chemische Verhalten des Hydrazins) spricht sehr für die Existenz freier, grüngefärbter Dianisylstickstoffradikale in den Lösungen des Tetraanisylhydrazins.

18) Vgl. auch Kapitel VI.

Das exakteste Mittel, eine Dissoziation festzustellen, ist die Molekulargewichtsbestimmung. Daher galt das „Triphenylmethylproblem“ erst dann als gelöst, nachdem Schlenk[19]) bei dem analog gebauten Tribiphenylmethyl durch Molekulargewichtsbestimmung dessen monomolekulare Existenz nachgewiesen hatte. Leider mufs festgestellt werden, dafs wir beim „Diphenylstickstoffproblem“ noch nicht ganz so weit sind. Denn die untersuchten Hydrazine dissoziieren zum grofsen Teil erst bei höherer Temperatur, bei welcher das Radikal durch eine sekundäre Reaktion sofort verändert wird; nur das p-Tetraanisylhydrazin ist schon bei gewöhnlicher Temperatur dissoziiert und wäre somit der Molekulargewichtsbestimmung zugänglich. Aber die vorliegende Dissoziation fällt in die Fehlergrenze der kryoskopischen Methode, der Fall liegt hier ähnlich wie beim Triphenylmethyl.[20])

Da somit die physikalische Methode zum Nachweis der Dissoziation versagte, war ich ganz auf einen chemischen Beweis angewiesen und ich hoffe, dafs mir dieser im folgenden gelungen ist.

Kapitel III.

Das ungesättigte Verhalten und die Additionsfähigkeit des Diarylstickstoffs.

Typisch für die bekannten freien Radikale ist ihr ungesättigter Charakter, demzufolge sie ein grofses Additionsvermögen besitzen. So hat Gomberg[21]) sofort nach Entdeckung des Hexaphenyläthans diesen Kohlenwasserstoff als monomolekulares Triphenylmethyl angesprochen, weil er sich — besonders gegen Sauerstoff und Halogen — vollkommen ungesättigt verhielt.

Auch die Diarylstickstoffradikale verhalten sich ungesättigt, da sie sich leicht mit den Radikalen Stickoxyd und Triphenylmethyl verbinden.

19) Habilitationsschrift, München 1910, S. 12.

20) In schmelzendem Benzol ist das Hexaphenyläthan nach Wieland (Ber. 42, 3029) kaum mehr als zu 5% dissoziiert. — Anders in geschmolzenem Naphtalin (etwa 17%) nach Gomberg, Ber. 34, 2731; Ber. 37, 2041 und Wieland l. c.

21) Ber. 33, 3150.

Charakteristisch für den Diarylstickstoff ist seine grofse Affinität zu Stickoxyd, mit dem er sich zu Diarylnitrosamin vereinigt:

$$Ar_2N\ldots + \ldots NO \longrightarrow Ar_2N.NO.$$

Vollkommen analog reagiert nach Schlenk und Mair[22]) das Triphenylmethyl mit Stickoxyd:

$$(C_6H_5)_3C\ldots + \ldots NO \longrightarrow (C_6H_5)_3C.NO.$$

Tetraphenyl- und Tetratolylhydrazin sind bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich dissoziiert und reagieren daher nicht mit NO. Bei der Dissoziationstemperatur aber addieren ihre Radikale Stickoxyd glatt und quantitativ zu den entsprechenden Nitrosaminen. Leitet man in eine siedende Lösung der erwähnten Hydrazine in Benzol unter sorgfältigem Ausschlufs von Luft Stickoxyd ein, so erhält man noch keine nachweisbaren Mengen von Nitrosamin. Dagegen werden unter den gleichen Bedingungen in einer Toluollösung bei 90—95° schon nach kurzer Zeit diese Hydrazine quantitativ in die Nitrosamine übergeführt.[23]) Daraus läfst sich schliefsen, dafs die Dissoziation des Tetraphenyl- und Tetratolylhydrazins bei etwa 90° merklich beginnt.

Das p-Tetraanisylhydrazin aber reagiert schon bei Zimmertemperatur in benzolischer Lösung ziemlich rasch und quantitativ mit NO; es ist schon bei gewöhnlicher Temperatur dissoziiert.

Bei den eben besprochenen Reaktionen vereinigen sich die Radikale Diarylstickstoff und Stickoxyd miteinander unter Bedingungen und bei Temperaturen, bei welchen ihre bimolekularen Muttersubstanzen bereits dissoziieren. Das gebildete Additionsprodukt, das betreffende Diarylnitrosamin, mufs daher eine geringere Neigung zur Dissoziation besitzen als das entsprechende Hydrazin. Wie im Kapitel V eingehend dargelegt wird, dissoziieren die Diarylnitrosamine in der Tat meist erst in siedendem Xylol in ihre Komponenten:

$$Ar_2N.NO \longrightarrow Ar_2N\ldots + \ldots NO.$$

22) Ber. 44, 1170.

23) Diese Reaktion von NO mit Tetraphenyl- und Tetratolylhydrazin wurde von H. Wieland ausgeführt; Ann. 381, 211.

Das Diarylstickstoffradikal hat daher zu Stickoxyd eine gröfsere Affinität als zu einem zweiten Diarylstickstoff und eine bedeutend gröfsere als zwei NO-Radikale zueinander.

Auch die Affinität von Triphenylmethyl zu Diarylstickstoff ist gröfser als die von Triphenylmethyl zu Triphenylmethyl oder auch die von Diarylstickstoff zu Diarylstickstoff.[24]) Mithin mufs sich beim Zusammenbringen dissoziierter Lösungen von Hexaphenyläthan und Tetraarylhydrazin ein Additionsprodukt von den Radikalen Triphenylmethyl und Diarylstickstoff bilden, das schwerer dissoziabel sein mufs als das betreffende Tetraarylhydrazin:

$$(C_6H_5)_3C\ldots + \ldots NAr_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3C.NAr_2.$$

Dies ist in der Tat der Fall.

Bringt man Lösungen von Hexaphenyläthan einerseits und Tetraphenyl- oder Tetratolylhydrazin andererseits bei der Dissoziationstemperatur der letzteren (90 95°) zusammen, so enthalten sie bei Anwendung von äquimolekularen Mengen nach einiger Zeit nur mehr das Additionsprodukt Triphenylmethyl-diarylamin.

Lösungen von Hexaphenyläthan und Tetraanisylhydrazin setzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in diesem Sinne um und zwar äufserst rasch: mischt man benzolische Lösungen von den erwähnten Stoffen, so ist das Triphenylmethylspektrum schon nach wenigen Minuten verschwunden. Auch aus diesem Versuche geht wiederum hervor, dafs Tetraanisylhydrazin in Benzol schon bei Zimmertemperatur partiell dissoziiert ist.

Die so erhaltenen Verbindungen sind:

Triphenylmethyl-diphenylamin

$$(C_6H_5)_3C.N(C_6H_5)_2,$$

24) Über diese Affinitätsverhältnisse vgl. Kapitel VI.

Triphenylmethyl-p-ditolylamin

$$(C_6H_5)_3C.N(C_6H_4.CH_3)_2,$$

Triphenylmethyl-p-dianisylamin

$$(C_6H_5)_3C.N(C_6H_4OCH_3)_2.$$

Sie sind durchwegs schön kristallisierende, farblose, beständige Körper. Ihre Konstitution wurde dadurch bewiesen, dafs das Triphenylmethyl-diphenylamin durch konzentrierte Schwefelsäure in Triphenylcarbinol + Diphenylamin zerlegt wurde.

Die farblosen Lösungen von Triphenylmethyl-diphenylamin und -ditolylamin färben sich in siedendem Xylol, da sie bei dieser hohen Temperatur wieder in ihre Radikal-Komponenten dissoziieren. Aus diesen Lösungen läfst sich das Triphenylmethylradikal durch den Luftsauerstoff ausschütteln. Das Triphenylmethyl-dianisylamin färbt sich erst nach längerem Kochen in Xylol unter weitergehender Zersetzung, ist also schwerer dissoziabel.

Mit Sauerstoff reagieren die Diarylstickstoffradikale nicht, während bekanntlich die Triarylmethyle gerade zu Sauerstoff eine besonders grofse Affinität haben. Es darf dies nicht wundernehmen, da ja von den beiden radikalbildenden Elementen Kohlenstoff und Stickstoff auch die Affinität des ersteren zu Sauerstoff bedeutend gröfser ist als die des Stickstoffs.

Kapitel IV.

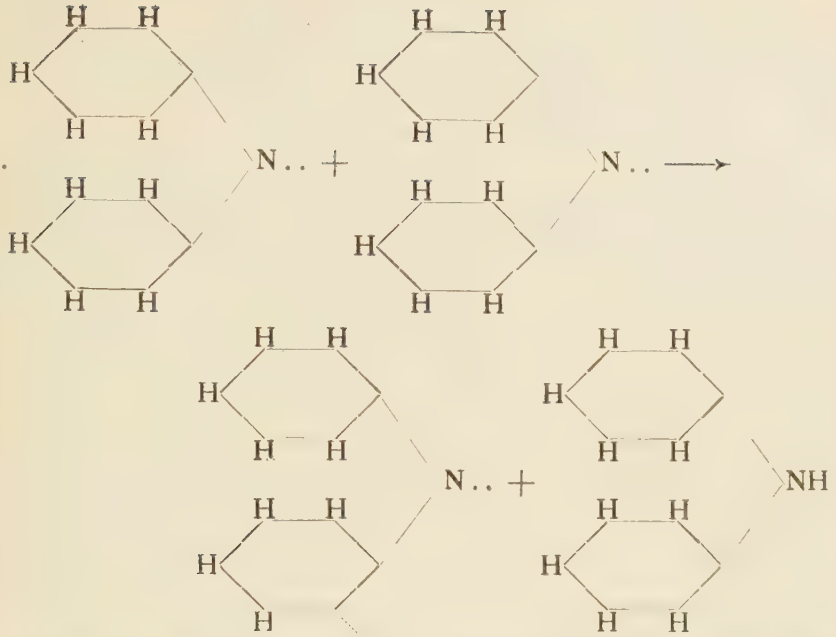
Die spontane Veränderung des Diarylstickstoffs.

Erhitzt man Tetraphenylhydrazin in Toluol, so dissoziiert es zwar in primärer Reaktion in 2-Diphenylstickstoffradikale:

$$1.\ (C_6H_5)_2N{-}N(C_6H_5)_2 \longrightarrow 2(C_6H_5)_2N\ldots$$

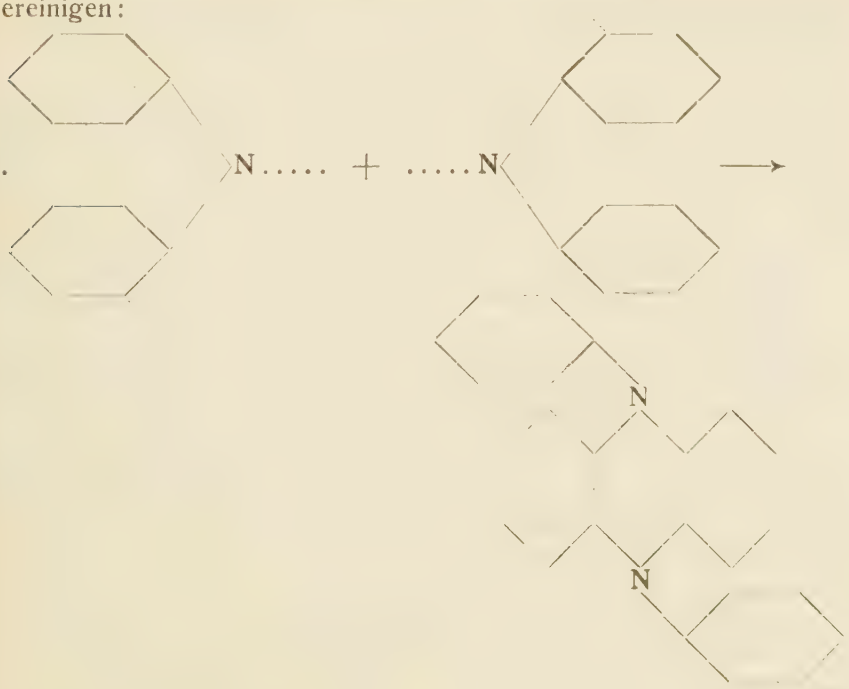
Aber das gebildete Radikal erleidet sofort eine Veränderung, die darin besteht, dafs ein Radikal ein zweites reduziert, dabei selbst oxydiert wird:

2.



Das reduzierte Radikal ist Diphenylamin, während zwei derart oxydierte Radikale sich zum Diphenylhydrophenazin vereinigen:

3.



Im Endeffekt erhält man so aus zwei Molekülen Tetraphenylhydrazin (oder vier Diphenylstickstoffradikalen) zwei Moleküle Diphenylamin und ein Molekül des erwähnten Azins. Nebenher verläuft noch eine andere Reaktion (s. u.!).

Diese wechselseitige Oxydation und Reduktion tritt nun keineswegs nur beim Diphenylstickstoff auf, sondern sie scheint vielmehr eine für freie wasserstoffhaltige Radikale typische Umsetzung zu sein. Man kann sie in ihrem einfachsten Falle folgendermafsen formulieren (R = Radikal):

$$2R \longrightarrow RH + (R \text{ weniger } 1H).$$

Eine derart einfache Umsetzung erleidet z. B. das Hydroxylradikal. Das an der Anode auftretende Hxdroxylion zerfällt als entladendes Hydroxylradikal in Sauerstoff | Wasser Gleichung 2 u. 3). Auch die Zersetzung des Hydroperoxyds in Sauerstoff + Wasser ist vielleicht eine wechselseitige Oxydation und Reduktion aus ihm gebildeter Hydroxylradikale:

1. $HO.OH \longrightarrow HO... + HO....$

2. $HO... + HO... \longrightarrow HO.H + -O-.$

3. $-O- + -O- \longrightarrow O=O.$

Auch das Radikal Triphenylmethyl erleidet leicht eine derartige Veränderung. In kochendem Xylol wird Triphenylmethyl nach Wieland[25]) so verändert, dafs durch Reduktion Triphenylmethan entsteht; das diesem entsprechende Oxydationsprodukt konnte noch nicht gefafst werden.

Setzt man eine benzolische Lösung von Triphenylmethyl diffusem Licht aus, so tritt unter Entfärbung folgende Umsetzung[26]) quantitativ ein:

25) Ann. 381, 202.
26) J. Schmidlin und A. Garcia-Banus, Ber. 45, 1344.

$$6(C_6H_5)_3C = 4(C_6H_5)_3C.H + \begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C/C_6H_5).C(C_6H_5)<\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}$$

Auch hier handelt es sich um eine wechselseitige Oxydation und Reduktion der Radikale, nur die quantitativen Verhältnisse sind dahin verschoben, dafs vier Radikale zu Triphenylmethan reduziert und hierdurch zwei zu Dibiphenylendiphenyläthan oxydiert werden.

Bei den von mir untersuchten Tetraarylhydrazinen verläuft ihre spontane Veränderung[27]) stets so, dafs als Reduktionsprodukt des Radikals das entsprechende Amin, als Oxydationsprodukt das entsprechende Derivat des Diphenyldihydrophenazins entsteht.

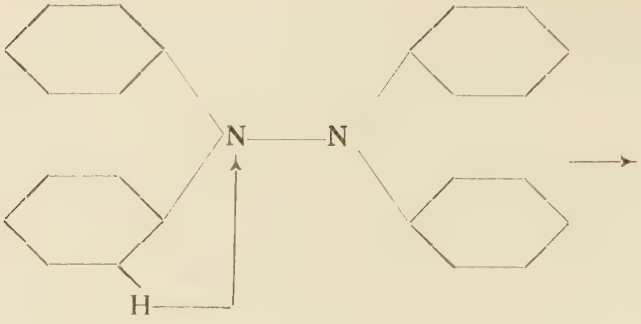
1. Tetraphenylhydrazin.

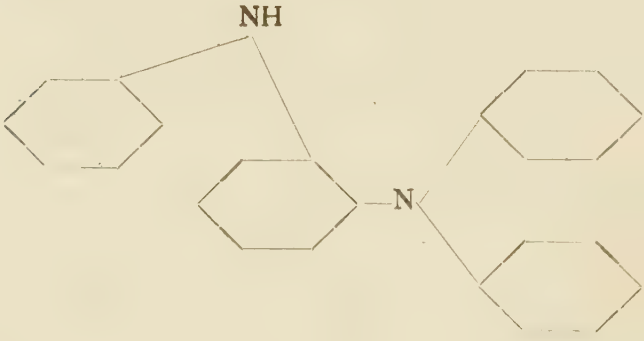
Läfst man eine benzolische Lösung von Tetraphenylhydrazin bei Lichtabschlufs stehen, so färbt sie sich allmählich und scheidet nach geraumer Zeit das schwerlösliche Diphenyldihydrophenazin aus; nach etwa drei Monaten ist die Umsetzung beendet und man erhält bei der Aufarbeitung gleiche Mengen Diphenylamin und Diphenyldihydrophenazin. Der Prozefs verläuft hier quantitativ ohne Nebenreaktionen. Durch Belichtung kann man die Reaktion wesentlich beschleunigen.

In gleicher Weise verändert sich eine Lösung von Tetraphenylhydrazin in Chloroform.

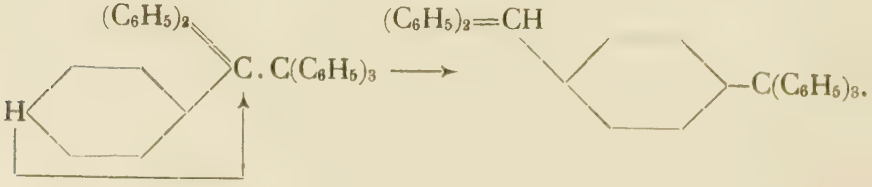
Durch Erhitzen kann die Veränderung der Tetraarylhydrazine natürlich sehr stark beschleunigt werden. Kocht man eine Toluollösung von Tetraphenylhydrazin, so ist nach einer halben Stunde alles Hydrazin verändert. Auch hier sind in gleichen Mengen Diphenyldihydrophenazin und Diphenylamin gebildet worden. Nebenher verläuft aber in der Hitze noch eine andere Reaktion, die zur Bildung von o-Anilinotriphenylamin führt:

27) Soweit die Reaktionsprodukte sich definieren liefsen.





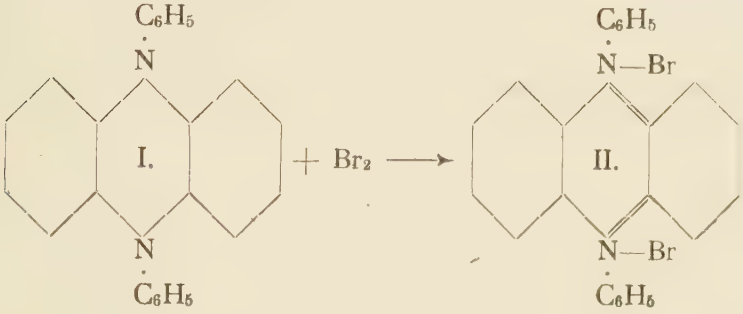
Auch die Bildung dieses Körpers findet ihr Analogon in der Triphenylmethylreihe: Hexaphenyläthan verwandelt sich leicht (z. B. bei Einwirkung von Salzsäure) durch einen wohl analog verlaufenden Vorgang in den Kohlenwasserstoff von Ullmann und Borsum,[28]) in das Benzhydryl-Tetraphenylmethan:



28) Ber. 35, 2877. — Gomberg, Ber. 36, 376. — Tschitschibabin, Ber. 38, 4709.

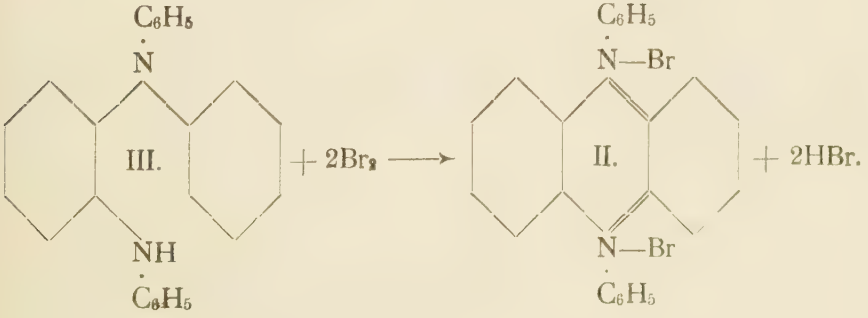
In beiden Fällen dürfte die Entstehung dieser Produkte wohl auf einer Art „Semidinumlagerung“ der undissoziierten Substanz beruhen, mit dem Unterschiede, dafs beim Tetraphenylhydrazin die abgestofsene Hälfte in ortho-Stellung, beim Hexaphenyläthan aber in para-Stellung geht. — —

Das bisher noch nicht beschriebene Diphenyldihydrophenazin (Formel I)



ist ein farbloser Körper. Seine farblose Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Oxydationsmittel blau gefärbt (siehe Kapitel VII!). Es vermag ferner zwei Atome Brom zu addieren unter Bildung des o-chinoiden dunkelgrünen Bromids (Formel II), das sich zum Azin zurückreduzieren läfst.

Das o-Anilinotriphenylamin (Formel III) gibt mit Brom unter Bromwasserstoffentwicklung das o-chinoide Bromid II, wodurch seine Konstitution bewiesen ist:



2. Sym.-p-Ditolyl-diphenylhydrazin.

Auch dieses Hydrazin wird in Benzol oder Chloroform binnen wenigen Monaten vollkommen verändert, in kurzer Zeit beim Kochen seiner Toluollösung. Es besteht hier die Möglichkeit zur Bildung dreier isomerer Azine, da zweimal Tolyl, zweimal Phenyl oder Phenyl und Tolyl im Azinring stehen können. Ich habe mich damit begnügt, ein durch seine Schwerlöslichkeit gut definiertes Azin zu isolieren und zu analysieren. Aufserdem entsteht das p-Tolyl-phenyl-amin.

3. p-Tetratolylhydrazin.

Die Veränderung des Tetratolylhydrazins verläuft nicht so glatt wie die des Tetraphenylhydrazins. Beim Verkochen seiner Toluollösung konnte weder das Amin noch das Azin erhalten werden, dagegen entstanden reichlich Schmieren.

In benzolischer Lösung bei Zimmertemperatur und im Dunkeln verändert sich Tetratolylhydrazin überhaupt nicht innerhalb dreier Monate. Dagegen verändert es sich in Chloroform in derselben Zeit und unter denselben Bedingungen vollkommen; neben Schmieren entstanden hier das erwartete p-Ditolylamin und p-Ditolyl-dihydrotolazin.[29])

Es scheint daher Chloroform stärker dissoziierend zu wirken als Benzol.

4. p-Tetraanisylhydrazin.

Entsprechend seiner starken Neigung zur Dissoziation verändert sich das p-Tetraanisylhydrazin aufserordentlich leicht und rasch.

29) H. Wieland, Ber. 41, 3489.

In fester Form ist es noch leidlich beständig, aber lichtempfindlich (wie übrigens in schwächerem Maße alle Tetraarylhydrazine) und vor allem enorm empfindlich gegen Säuren. Immerhin ist selbst ein gut verschlossenes, im Dunkeln aufbewahrtes Präparat bereits nach zwei Wochen dunkler gefärbt.

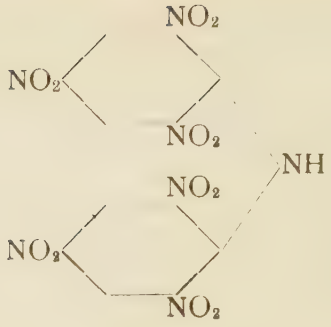
In Lösung tritt die Veränderung des Dianisylstickstoffs schon bei Zimmertemperatur in kurzer Frist ein. Die schwach grüne Lösung in Aceton färbt sich bald rot und bereits nach einem Tage ist die Umsetzung beendet; in Benzol dauert die Reaktion ein wenig länger (Tetraphenylhydrazin braucht drei Monate!). Belichtung wirkt auch hier beschleunigend und in der Hitze vollzieht sich die Umsetzung in wenigen Minuten. Die Reaktionsprodukte sind (neben Schmieren) p-Dianisylamin und p-Dianisyl-dihydroanisazin.

Aus dieser großen Veränderlichkeit des Dianisylstickstoffs erklärt es sich, warum Wieland[30]) die Oxydation des p-Dianisylamins zum Hydrazin früher nicht gelungen war. Da man damals die Veränderlichkeit des Tetraanisylhydrazins nicht ahnen konnte, arbeitete er in dem stark dissoziierenden Aceton und dampfte auf dem Wasserbad ein, wobei das gebildete Hydrazin in Azin + Amin zerfiel. Er erhielt daher als Oxydationsprodukt direkt das p-Dianisyl-dihydroanisazin neben scheinbar unverändertem Amin, das in Wirklichkeit bei der Spaltung des Hydrazins entstanden war. Jetzt oxydiere ich das Amin in ätherischer Lösung; in dieser ist das Hydrazin relativ beständig und kann aus ihr durch Abdestillieren des Äthers im Vakuum gewonnen werden.

Die Veränderung, welche die Diarylstickstoffradikale so leicht erleiden, ist für ihre Untersuchung sehr unerwünscht. Daher bemühte ich mich, ein Tetraarylhydrazin zu erhalten, welches die Umsetzung in Azin + Amin vermöge seiner Konstitution nicht erleiden kann, weil es in allen o-Stellungen substituiert ist. Ich versuchte aus diesem Grunde aus dem 2,4,6,2',4',6'-Hexanitro-diphenylamin[31])

30) H. Wieland, Ber. 41, 3494

31) Sein Ammoniumsalz ist der Farbstoff Aurantia.



das zugehörige zwölffach nitrierte Tetraphenylhydrazin zu erhalten, in dem alle o- und p-Stellungen substituiert sind. Leider waren meine dahingehenden Versuche, die im experimentellen Teile kurz beschrieben sind, ganz vergeblich.

Kapitel V.

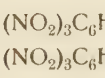
Die Dissoziation der Diarylnitrosamine und die Spaltung des Tetraanisyltetrazens.

Die Diarylnitrosamine dissoziieren bei höherer Temperatur als die entsprechenden Tetraarylhydrazine, nämlich meist erst in siedendem Xylol. Da hier einerseits das gasförmige Radikal Stickoxyd entsteht, kann man durch dessen andauernde Entfernung leicht eine quantitative Spaltung des Diarylnitrosamins in Diarylstickstoff + Stickoxyd erreichen:

$$Ar_2N.NO \longrightarrow Ar_2N... + ...NO.$$

Die Dauer der Stickoxydabspaltung ceteris paribus gibt uns somit ein Mafs für die Neigung zur Dissoziation, die ein Diarylnitrosamin besitzt.

In der nachfolgenden Tabelle finden sich die diesbezüglichen Daten für die untersuchten Nitrosamine.

Name des Nitrosamins	Formel	Ungefähre Dauer der vollkommen. Spaltung in siedendem Xylol	Bemerkungen
p-Dianisylnitrosamin . . .	$(CH_3OC_6H_4)_2N . NO$	2 Stunden	—
p-Ditolylnitrosamin . . .	$(CH_3C_6H_4)_2N . NO$	3 Stunden	—
Diphenylnitrosamin . . .	$(C_6H_5)_2N . NO$	$1^1/_4$ Stunden	—
N-Nitrosocarbazol		1 Stunde	—
p-Nitrodiphenylnitrosamin .	$NO_2 . C_6H_4(C_6H_5)N . NO$	45 Minuten	Wird schon in siedendem Chloroform verändert.
p-Dinitrodiphenylnitrosamin	$(NO_2C_6H_4)_2N . NO$	20 Minuten	Konnte wegen seiner leichten Spaltbarkeit nicht rein erhalten werden.
Hexanitrodiphenylnitrosamin		-	Nicht darstellbar.

Aus dieser Zusammenstellung ist ohne weiteres ersichtlich, dafs ein Diarylnitrosamin um so leichter dissoziiert, je negativer der entsprechende Diarylstickstoff ist.

Der bei der Spaltung der Nitrosamine primär auftretende Diarylstickstoff erleidet meist die analoge Veränderung, wie der durch Dissoziation der Hydrazine gebildete: wechselseitige Oxydation und

Reduktion, Bildung von Azin + Amin. Die Spaltung wurde stets in siedendem Xylol vollzogen.

In folgender Tabelle findet sich eine Zusammenstellung der gespaltenen Diarylnitrosamine und der aufser Stickoxyd erhaltenen Reaktionsprodukte:

Diarylnitrosamin	Gebildetes Amin	Azin	Nebenprodukte (überall entstehen Schmieren!)
p-Dianisylnitrosamin . . .	p-Dianisylamin	p-Dianisyl-dihydroanisazin	—
p-Ditolylnitrosamin	p-Ditolylamin	p-Ditolyl-dihydrotolazin (spektroskopisch nachgewiesen)	—
Diphenylnitrosamin . . .	Diphenylamin	Spuren von Diphenyldihydrophenazin	—
N-Nitrosocarbazol	Carbazol	—	3-Nitrocarbazol
p-Nitrodiphenylnitrosamin .	p-Nitrodiphenylamin	Dinitrodiphenyldihydrophenazin	—
p-Dinitrodiphenylnitrosamin	p-Dinitrodiphenylamin	—	2,4,4'-Trinitrodiphenylamin

In drei Fällen konnte die Entstehung der charakteristischen Umwandlungsprodukte des Diarylstickstoffs, Azin und Amin, mit voller Sicherheit nachgewiesen werden, nämlich bei p-Dianisyl-, p-Ditolyl- und p-Nitrodiphenylnitrosamin, aufserdem ist die Entstehung kleiner Mengen Azin aus Diphenylnitrosamin wahrscheinlich. Das Diarylamin war überall leicht isolierbar.

Beim N-Nitrosocarbazol und p-Dinitrodiphenylnitrosamin beobachtet man eine eigentümliche Nebenreaktion: ein kleiner Teil des Stickoxyds wird nicht frei, sondern wandert in den Benzolkern als Nitrosogruppe, die zur Nitrogruppe oxydiert wird. So erhält man aus Nitrosocarbazol kleine Mengen 3-Nitrocarbazol, aus p-Dinitrodiphenylnitrosamin 2,4,4′-Trinitrodiphenylamin. Der Verlauf dieser Nebenreaktionen ist noch nicht ganz klargestellt, besonders steht noch nicht fest, wodurch die Nitroso- zur Nitrogruppe oxydiert wird.

Das unbekannte Nitrosamin des 2,4,6,2′,4′,6′-Hexanitrodiphenylamins konnte auch ich aus dem Amin nicht erhalten.

Durch kurzes Erhitzen in Xylol wird das p-Tetratolyltetrazen nach Wieland[32]) in Stickstoff + p-Tetratolylhydrazin gespalten:

$$(CH_3C_6H_4)_2N.N = N.N(C_6H_4.CH_3)_2 \longrightarrow$$
$$N_2 + (CH_3.C_6H_4)_2N.N(C_6H_4.CH_3)_2.$$

Auf analoge Weise kann man aus p-Tetraanisyltetrazen nicht das p-Tetraanisylhydrazin erhalten. Kocht man p-Tetraanisyltetrazen in Benzol, so wird zwar Stickstoff abgespalten und es entsteht Dianisylstickstoff, der sich aber sofort zu p-Dianisylamin + p-Dianisyldihydroanisazin umsetzt, das von mir isoliert wurde.

Kapitel VI.

Über die wechselnde Affinität freier Radikale zueinander.

Die Theorie der Partialvalenzen erklärt uns die Existenzfähigkeit der freien organischen Radikale dadurch, dafs die Arylgruppen der Triarylmethyle oder Diarylstickstoffe dem Kohlenstoff bzw. Stickstoff einen Teil seiner Valenz wegnehmen, so dafs der geringe restliche Betrag nicht mehr zur Bindung eines korrespondierenden Radikals ausreicht. Dieser restliche Betrag ist aber für ein gegebenes Radikal nicht konstant, sondern er rich-

32) Ber. 41, 3506.

tet sich sehr wesentlich auch nach der chemischen Verwandtschaft des Radikals zum Addenden.

So hat Triphenylmethyl für ein gleiches Radikal nur wenig Valenz übrig (Hexaphenyläthan), für Sauerstoff aber bedeutend mehr (Triphenylmethylperoxyd).

Bei den Verbindungen, welche die Radikale Triarylmethyl, Diarylstickstoff und Stickoxyd untereinander bilden, hat die chemische Verwandtschaft der zwei aneinander gehängten Radikale einen entscheidenden Einfluſs auf ihre Neigung zur Dissoziation.

So hat sich gezeigt, daſs die Affinität von Diphenylstickstoff zu einem gleichen Radikal bei positiver Substitution abnimmt. Dagegen nimmt die Verwandtschaft des Diphenylstickstoffs zu NO bei negativer Substitution des ersteren ab. p-Tetraanisylhydrazin dissoziiert leichter als Tetraphenylhydrazin, dagegen p-Dinitrodiphenylnitrosamin leichter als Diphenylnitrosamin.

Die Affinität von Diphenylstickstoff zu Stickoxyd ist gröſser als die zu einem gleichen Radikal.

Bei den Triarylmethylen scheinen die Affinitätsverhältnisse gerade umgekehrt zu liegen. Beim Triphenylmethyl bewirkt eine negative Substitution geringere Verwandtschaft zum gleichen Radikal. Die durch Phenyl substituierten Hexaphenyläthane dissoziieren stärker als Hexaphenyläthan.

Auch darin äuſsert sich der Gegensatz zwischen Triarylmethyl und Diarylstickstoff, daſs ersteres zu Stickoxyd eine sehr kleine, letzterer eine sehr groſse Affinität besitzt. Das Triphenylnitrosomethan[33]) dissoziiert schon in siedendem Äther in Triphenylmethyl + Stickoxyd.

Ferner sei noch erwähnt, daſs sich Triarylmethyl sehr leicht mit Sauerstoff verbindet, mit welchem Diarylstickstoff gar nicht reagiert; daſs Triphenylmethyl naszierenden Wasserstoff äuſserst schwer addiert,[34]) Diarylstickstoff dagegen leicht zu Diarylamin reduziert wird.

Und da zwei Gruppen, die sich in ihren Verwandtschaftsverhältnissen zu anderen Radikalen so verschieden verhalten, meist zueinander groſse Affinität besitzen, so erscheint es selbstverständlich, daſs sich Triphenylmethyl und Diarylstickstoff miteinander zu beständigen, schwer dissoziablen Verbindungen vereinen.

---

33) Schlenk und Mair, Ber. 44, 1170.
34) Schlenk und Mair, Ber. 44, 1174.

Kapitel VII.

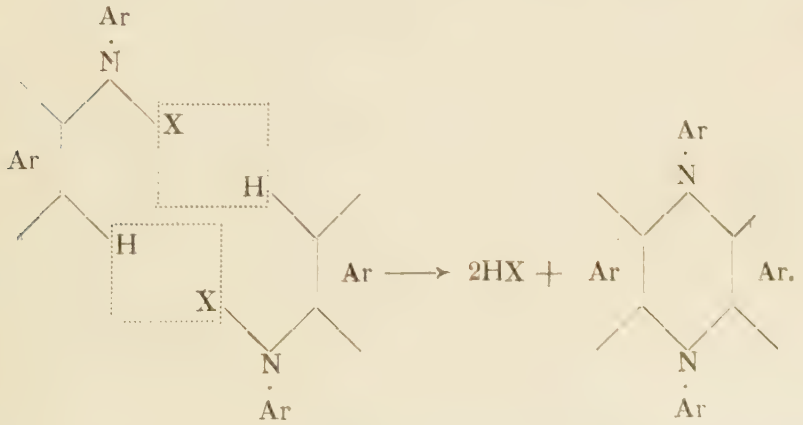
Die Spaltung der Tetraarylhydrazine durch Säuren und die Lungesche Diphenylaminprobe.

Die Tetraarylhydrazine haben nur schwach basische Eigenschaften. Mit Säuren vereinigen sie sich zu unbeständigen Salzen, die nach den Untersuchungen Wielands[35]) stets intensiv gefärbt sind und wahrscheinlich chinoiden Bau haben.

Aufserdem werden sie durch Säuren leicht in einer anderen Weise verändert.[36]) Es tritt eine Spaltung an der Stickstoffbrücke ein, bei der sich einerseits Diarylamin, andrerseits ein unbeständiges Säurederivat des Diarylhydroxylamins bildet:

$$Ar_2N—NAr_2 + HX(X = \text{Säurerest}) \longrightarrow Ar_2NH + Ar_2NX.$$

Zwei Moleküle dieses letzteren reagieren sofort miteinander und zwar meist unter Säureaustritt und Bildung eines Azins:

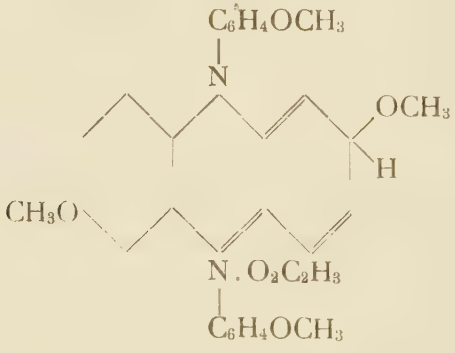


Das gebildete Azin gibt mit der Säure ein gefärbtes Salz. Man erhält daher bei dieser „Säurespaltung" der Tetraarylhydrazine stets intensiv gefärbte Lösungen, deren Farbe durch ein chinoides Azoniumsalz verursacht wird.

35) Ber. 40, 4260.
36) Wieland, Ber. 41, 3478

Die Säurespaltung tritt besonders schön bei dem von mir dargestellten p-Tetraanisylhydrazin auf. Dieses löst sich in Eisessig mit intensiv blauer Farbe; die blaue Lösung enthält das chinoide Acetat des Hydrazins. Weiterhin betätigt sich aber die Essigsäure spaltend und nach wenigen Minuten ist das Hydrazin quantitativ in p-Dianisylamin + p-Dianisyldihydroanisazoniumacetat gespalten, die blaue Lösung ist nunmehr rot geworden. Auch mit dem Spektroskop läfst sich der Vorgang verfolgen, da sowohl das Hydrazinsalz wie das Anisazoniumsalz charakteristische Absorptionsspektra besitzen; das Hydrazinsalzspektrum wird immer schwächer und verschwindet schliefslich, während das Anisazoniumspektrum immer deutlicher erscheint. Der rasche Verlauf dieser Eisessigspaltung deutet auf den geringen Zusammenhalt des Tetraanisylhydrazinmoleküls an der Stickstoffbrücke.

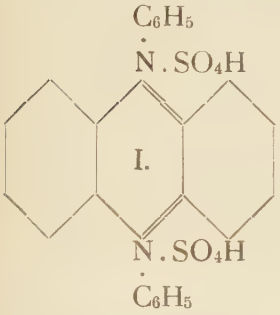
Die roten Salze des Dianisyldihydroanisazins sind sehr wahrscheinlich parachinoid:[37])



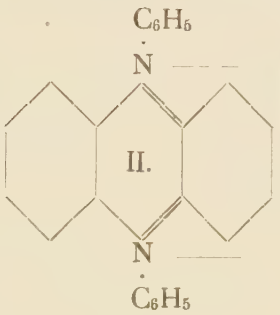
Dagegen kann das Diphenyldihydrophenazin mangels einer Substitution in para-Stellung keine parachinoiden Salze bilden. Es löst sich in konz. Schwefelsäure farblos, auf Zusatz eines Oxydationsmittels erhält man aber eine intensiv blaue Lösung.

37) Wieland, Ber. 41, 3484.

Diese enthält das orthochinoide saure Sulfat (Formel I).



(blau),



SO_4 (grün).

Zu ganz derselben blauen Lösung gelangt man auch,

1. wenn man Diphenylamin in konz. Schwefelsäure mit einem Oxydationsmittel behandelt;
2. Tetraphenylhydrazin oder
3. Diphenylhydroxylamin[38]) in Schwefelsäure löst.

Die blaue Lösung wird durch vorsichtigen Wasserzusatz grün und enthält dann das normale Sulfat (Formel II).

Bekanntlich wird eine schwefelsaure Lösung von Diphenylamin in der analytischen Chemie als Reagens auf Oxydationsmittel, besonders salpetrige und Salpeter-Säure benutzt. Der Verlauf dieser Lungeschen Probe ist in ihrer ersten Phase von Wieland[39]) dahin gedeutet worden, dafs Diphenylamin zu Tetraphenylhydrazin oxydiert wird:

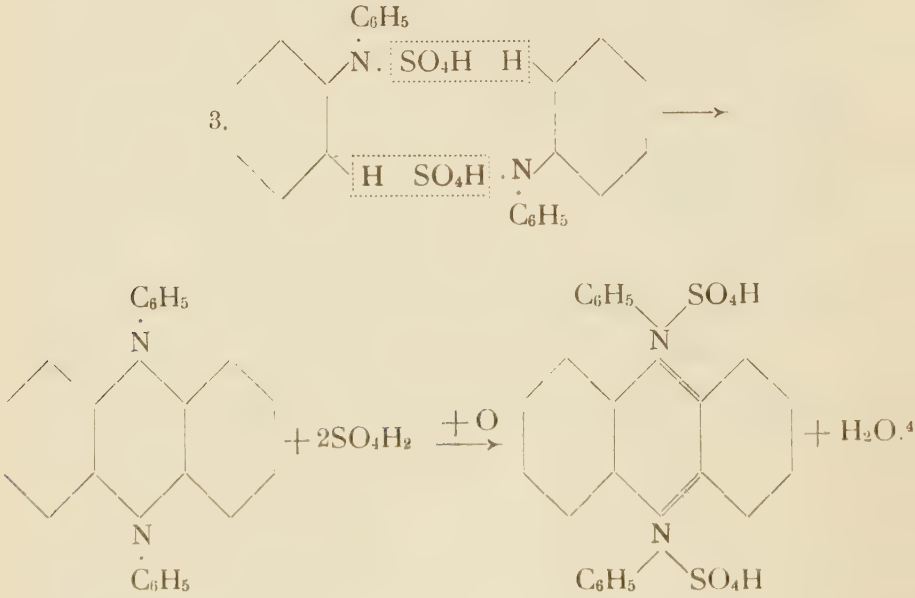
$$1.\ 2(C_6H_5)_2NH + O \longrightarrow H_2O + (C_6H_5)_2N.N(C_6H_5)_2.$$

Nunmehr ist auch der Verlauf der blauen Farbreaktion aufgeklärt, die Tetraphenylhydrazin mit Schwefelsäure gibt. Zunächst findet Säurespaltung statt:

$$2.\ (C_6H_5)_2N.N(C_6H_5)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow (C_6H_5)_2NH + (C_6H_5)_2N.SO_4H.$$

38) Wieland und Roseeu, Ber. 45, 497.
39) Ber. 39, 1500.

Das letztere (hypothetische) Produkt gibt dann unter Austritt von Schwefelsäure das Phenoperazin und weiter sein saures Sulfat:



Kapitel VIII.

Dissoziation der Tetraarylhydrazine unter dem Einflufs von Kathodenstrahlen.

Wie Goldstein[41]) fand, bewirken die Kathodenstrahlen bei manchen Verbindungen eine chemische Veränderung, die sich sichtbar in einer Färbung der bestrahlten Stoffe äufsert.

Über die Natur dieser durch Elektronen chemisch veränderten Substanzen wurden verschiedene Hypothesen aufgestellt. Für die folgende Untersuchung ist nur von Wichtigkeit, dafs alle Theorien

40) Auf die interessante Arbeit von J. Kehrmann und St. Micewicz (Ber. 45, 2641) kann hier nicht eingegangen werden, da eine experimentelle Untersuchung über diesen Gegenstand noch im Gange ist. Vorliegende Arbeit war bei ihrem Erscheinen bereits abgeschlossen.

41) Wied. Ann. 54, 371 (1895).

eine primäre Spaltung der bestrahlten Substanz annehmen. Bestrahlt man z. B. Natriumchlorid, so zerfällt es teilweise in primärer Reaktion in Natrium und Chlor; und dieser Zerfall ist die erste Ursache der auftretenden „Nachfarbe", ganz gleich, wie man sich den sekundären Vorgang, d. h. was nun weiter aus dem entstandenen Natrium und Chlor wird, vorstellen mag.

Es lag nun nahe, zu untersuchen, ob jene Substanzen, die in Lösung in ihre Radikale zerfallen, nicht auch durch Kathodenstrahlen denselben Zerfall erleiden.

Von einem anderen Gesichtspunkte aus hat Schlenk[42]) die Triarylhalogenmethane mit Kathodenstrahlen bestrahlt und dabei gefunden, dafs sie Nachfarben annehmen, die den Färbungen der betreffenden Methyle entsprechen. Er hatte dabei die von A. v. Baeyer betonte Analogie der Triarylhalogenmethane mit Metallsalzen im Auge und seine Versuche sind daher mit den Goldsteinschen Bestrahlungen von Alkalihalogeniden in Parallele zu setzen.

Ich habe nun feststellen können, dafs auch Hexaphenyläthan selbst unter dem Einflufs von Kathodenstrahlen dissoziiert, in Triphenylmethylradikale zerfällt, und ebenso die Tetraarylhydrazine in Diarylstickstoff gespalten werden.

Die untersuchten Substanzen wurden während der Bestrahlung mit flüssiger Luft gekühlt, damit die gebildeten Radikale sich nicht weiter veränderten.

Setzt man Hexaphenyläthan oder ein Tetraarylhydrazin unter dieser Bedingung den Kathodenstrahlen aus, so nimmt die bestrahlte Substanz jene Farbe an, die dem freien Radikal zukommt: Hexaphenyläthan färbt sich z. B. dunkelgelb, Tetraphenylhydrazin grün. Nach Aussetzen der Bestrahlung geht die Dissoziation wieder zurück, die Substanzen nehmen wieder ihre ursprüngliche Farbe an.

---

42) Habilitationsschrift, München 1910, S. 20.

Experimenteller Teil.

Kapitel I.

Triphenylmethyl-Ion und -Radikal.

Die gelbe Lösung von Hexaphenyläthan in flüssigem Schwefeldioxyd zeigt kein Absorptionsspektrum.

In organischen Lösungsmitteln zeigt das Triphenylmethyl ein charakteristisches Absorptionsspektrum, einen starken Streifen 511—516 μμ und einen schwächeren 480—485 μμ.

Die Lösung von Hexaphenyläthan in flüssigem SO_2 läfst sich an der Luft ohne Entfärbung umgiefsen, ja sogar Einleiten von Sauerstoff bewirkt keine Peroxydbildung oder Entfärbung. Wird das Schwefeldioxyd im Kohlensäurestrom verdampft, so hinterbleibt Hexaphenyläthan, das in Benzol gelöst wieder das Spektrum und die Reaktionen des Radikals Triphenylmethyl zeigt.

Kapitel II.

Tetraarylhydrazine und ihre Spaltungen.

1. Tetraphenylhydrazin.

a) Spaltung in siedendem Toluol.

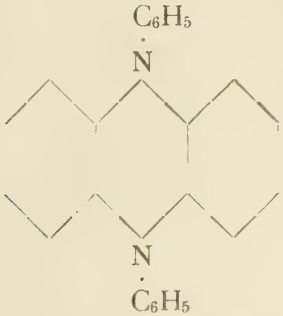
Erhitzt man eine Lösung von Tetraphenylhydrazin in Toluol zum Sieden, so färbt sie sich zuerst grün, dann allmählich ganz dunkelbraun. Die Färbungen gehen beim Abkühlen nicht zurück; auch bei raschem Erhitzen und Abkühlung mit flüssiger Luft läfst sich die Färbung nicht schwächen.

Zur Gewinnung der Reaktionsprodukte verfährt man in folgender Weise:

20 g Tetraphenylhydrazin werden in 100 ccm Toluol etwa eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt. Während dieses Prozesses wird die atmosphärische Luft durch Kohlendioxyd ferngehalten. Die nunmehr ganz dunkelgefärbte Lösung wird im Vakuum sehr stark eingeengt, das verbleibende grüne Öl mit viel absolutem Äther überschichtet und so etwa 15 Stunden stehen gelassen. Das in fein kristallinischer Form abgeschiedene Diphenyl-dihydrophenazin wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das ätherische Filtrat wird stark eingeengt und der Rückstand in viel warmes Gasolin eingegossen. Hiebei scheidet sich eine grüne Schmiere ab, während das Diphenylamin gelöst bleibt. Die Schmiere wird noch einigemale mit Gasolin ausgekocht. Aus diesen Gasolinlösungen erhält man das Diphenylamin. Der schmierige (durch Gasolin gefällte) Rückstand wird in wenig Äther gelöst, und mit Alkohol der in ihm enthaltene Rest des Azins gefällt. Im ätherisch-alkoholischen Filtrat ist die Hauptmenge des o-Anilinotriphenylamins. Zu ihrer Gewinnung läfst man die Lösung langsam verdunsten und erhält so, wenn der Äther zum gröfsten Teil weggegangen ist, die Base in festem, aber amorphen Zustand. Ausbeuten aus 20 g Tetraphenylhydrazin:

6—8 g Diphenyldihydrophenazin,
6—8 g Diphenylamin,
der Rest o-Anilinotriphenylamin.

Das Diphenyldihydrophenazin



wird gereinigt, indem man es in heifsem Benzol löst, von ungelösten Gallerten abfiltriert und mit dem doppelten Volum heifsem Alkohol

versetzt. Nach 12stündigem Stehen erhält man sehr kleine, fast farblose Kristalle.

Der Schmelzpunkt ist ziemlich unscharf bei 168 bis 172°, doch färbt sich die Substanz schon bei 165° dunkler.

Die Analysensubstanz wurde im Vakuum der Quecksilberluftpumpe bei ca. 60° getrocknet.

0,1632 g gaben 0,5185 CO_2 und 0,0832 H_2O.
0,1643 g „ 0,5201 CO_2 „ 0,0863 H_2O.
0,1775 g „ 13,3 ccm Stickgas bei 20° und 729 mm Druck.
0,1598 g „ 12,5 „ „ „ 20° „ 720 „ „

Für $C_{24}H_{18}N_2$:

	Ber.:	Gef.:	
C	86,15	86,65	86,32
H	5,44	5,70	5,88
N	8,41	8,19	8,42

In Wasser und Alkohol unlöslich, in Äther sehr schwer, in kaltem Benzol und Chloroform ziemlich schwer, in warmem Benzol oder Chloroform leichter löslich. In warmem Nitrobenzol mit rotbrauner Farbe löslich.

Die opalesziernde Lösung in Benzol hat den Charakter einer kolloidalen Lösung. Versucht man aus Benzol ohne Äther- oder Alkoholzusatz umzukristallisieren, so scheiden sich beim Erkalten Gallerten aus. Auch die Molekulargewichtsbestimmung gab einen viel zu hohen Wert:

0,1526 g gaben in 16,95 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,049°.

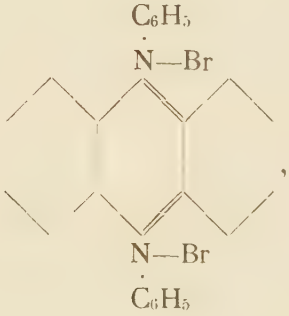
Molekulargewicht ber. 334; gef. 919.

Beim Liegen an der Luft färbt sich das Azin bald grün, da es in der sauren Atmosphäre des Laboratoriums leicht zum orthochinoiden Salz oxydiert wird.

Konz. Schwefelsäure löst zunächst farblos, doch wird die Lösung an der Luft durch Oxydation bald grün. Fügt man zur schwefelsauren Lösung ein Oxydationsmittel, z. B. Bichromat, Nitrit, so erhält man eine intensiv blaue Lösung. Wird die schwefelsaure

Lösung von Diphenylamin mit einer sehr kleinen Menge eines Oxydationsmittels versetzt, so wird auch sie zunächst grün, bei weiterem Zusatz desselben erscheint erst die blaue Farbe der Lungeschen Probe, die ganz mit der übereinstimmt, welche eine oxydierte schwefelsaure Lösung des Diphenyl-dihydrophenazins zeigt. Durch vorsichtigen Wasserzusatz werden die blauen Lösungen (saures Sulfat) grün (normales Sulfat).

Wird eine benzolische Lösung des Azins mit einer Bromlösung in Chloroform versetzt, so fällt das Diphenyl-phenazoniumdibromid aus,



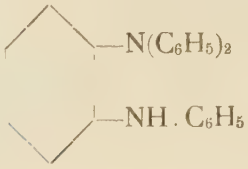
das als körniges, aber nicht kristallisiertes dunkelgrünes Pulver erhalten wird. Da sich der Körper nicht analysenrein erhalten liefs, wurde seine Zusammensetzung aus dem Bromverbrauch bei seiner Darstellung gefolgert:

Zu 0,7 g des Azins in benzolischer Lösung liefs ich aus einer Bürette eine Bromlösung in Chloroform von bekanntem Bromgehalt (1 ccm = 0,1 g Brom) unter Eiskühlung zufliefsen. Nachdem 3,1 ccm (= 2 Br auf ein Mol. Azin) zugeflossen waren, roch die Flüssigkeit nach Brom und weiterer Bromzusatz bewirkte keinen Niederschlag mehr.

Dafs keine Bromierung der Kerne erfolgte, geht daraus hervor, dafs der Körper durch Zinkstaub und Eisessig in alkoholischer Suspension leicht zum Diphenyl-dihydrophenazin zurückreduziert wird.

Das Bromid ist unlöslich in Benzol und Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht mit dunkelgrüner Farbe in Chloroform.

Das o-Anilinotriphenylamin



gibt in ätherischer Lösung mit ätherischer Salzsäure ein kristallisiertes Chlorhydrat, über das es gereinigt und vom nichtbasischen Azin getrennt wird. Es gelang nicht, die Base selbst kristallisiert zu erhalten.[43])

Die amorphe Base schmilzt unscharf bei 85° zu einer grünen Flüssigkeit.

0,1382 g gaben 0,4323 CO_2 und 0,0744 H_2O.

Für $C_{24}H_{20}N_2$:

	Ber.:	Gef.:
C	85,64	85,31
H	6,01	6,02

Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Gasolin.

Zur Überführung ins Diphenyl-phenazonium-dibromid wurden 0,7 g der Base in Benzol gelöst und unter Eiskühlung 7,5 ccm einer Lösung von Brom in Chloroform (1 ccm = 0,1 g Brom) zugegeben; es entspricht dies zwei Br_2 auf ein Mol. der Base. Unter Bromwasserstoffentwicklung färbt sich die Lösung grün und es fällt ein dunkelgrüner Niederschlag, der beim Verreiben mit Äther körnig wird; Ausbeute 0,8 g. Zur Identifizierung wurde das Bromid mit Zinkstaub und Eisessig zum Diphenyl-dihydrophenazin reduziert, das durch Schmelzpunkt (172°) und Mischprobe als solches erkannt wurde.

b) Spaltung bei Zimmertemperatur in Benzol:

6 g Tetraphenylhydrazin wurden in 80 ccm Benzol gelöst und diese Lösung im Dunkeln 3½ Monate stehen gelassen. Nach dieser Zeit waren aus der grünen Lösung grüne Flocken des Phenoperazins ab-

43) Auch das p-Chloranilinotriphenylamin zeigt sehr geringe Neigung zur Kristallisation; S. Gambarjan, Ber. 41, 3509.

geschieden. Dieser Niederschlag wurde abgesaugt, das Filtrat im Vakuum stark eingeengt und mit Äther versetzt. Hiebei scheidet sich die Hauptmenge des Azins ab. Das Filtrat vom Azin wird eingedampft, der Rückstand mit Gasolin extrahiert. Die Gasolinlösung hinterläfst beim Verdampfen Diphenylamin, der in Gasolin unlösliche Teil ist noch etwas Phenoperazin.

Gesamtausbeute an Phenoperazin: 3 g.

„ „ Diphenylamin: 3 g.

Die spontane Veränderung des Tetraphenylhydrazins in benzolischer Lösung wird durch Belichtung wesentlich beschleunigt. Von zwei Lösungen gleicher Konzentration wurde die eine in diffusem Tageslicht, die andere im Dunkeln aufbewahrt. Nach 10 Tagen begann in ersterer die Abscheidung von Azin, während dies bei letzterer nach 80 Tagen noch nicht der Fall war.

c) Spaltung in Chloroform:

3 g Tetraphenylhydrazin werden in 25 ccm Chloroform gelöst und diese Lösung wird fünf Monate stehen gelassen. Bereits nach drei Monaten scheint indes die Reaktion beendet zu sein und schon nach dieser Zeit hat sich Azin abgeschieden.

Die Flüssigkeit wird bei der Aufarbeitung zunächst mit absolutem Äther versetzt und so das meiste Azin (0,8 g) zur Abscheidung gebracht. Das Filtrat vom Azin wird eingedampft, der Rückstand in Äther gelöst und die ätherische Lösung stark eingeengt und in heifses Gasolin gegossen. Ins Gasolin gehen 1,5 g Diphenylamin, während Schmieren fallen, aus denen sich noch 0,1 g Azin gewinnen läfst.

Gesamtausbeute an Phenoperazin: 0,9 g.

„ „ Diphenylamin: 1,5 g.

2. Sym.-Ditolyldiphenylhydrazin.

Zur Darstellung werden 12,7 g Phenyl-p-toluidin in 300 ccm Aceton gelöst und bei einer Temperatur zwischen 10 und 20° durch allmähliches Eintragen von 6,5 g sehr fein gepulvertem Kaliumpermanganat oxydiert. Während der Reaktion wird kräftig geschüttelt. Der Braunstein wird abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Das rote Filtrat wird stark eingeengt. Beim Erkalten kristallisieren 11 g des Hydrazins (= 87% der Theorie) aus.

Zur Reinigung wird das Hydrazin in warmem Benzol gelöst und dann warmer absoluter Alkohol zugesetzt. Man erhält so das sym.-Ditolyl-diphenylhydrazin

$$CH_3 . C_6H_4(C_6H_5)N . N(C_6H_5)C_6H_4 . CH_3$$

in farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt 123°.

0,2043 g gaben 0,6427 CO_2 und 0,1238 H_2O.

Für $C_{26}H_{24}N_2$:

	Ber.:	Gef.:
C	85,64	85,80
H	6,64	6,78

a) Die Spaltung in siedendem Toluol.

5 g des Hydrazins wurden in 30 ccm Toluol eine halbe Stunde lang gekocht. Hierbei färbt sich die Lösung rot und beginnt bereits sechs Minuten nach Beginn des Erhitzens einen schwerlöslichen Körper auszuscheiden. Dieser wird abgesaugt und mit Benzol gewaschen; Azin α, Ausbeute 0,6—0,8 g. Das Filtrat wird im Vakuum stark eingeengt und dann mit absolutem Äther behandelt. Der gelblichweiße Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther gewaschen; Azin β, Ausbeute 0,3 g. Das ätherische Filtrat wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Der alkoholische Extrakt wird mit Wasser gefällt und das abgeschiedene Amin in Äther aufgenommen. Ausbeute an p-Tolyl-phenylamin 1,5 g, die nach Umkristallisieren aus Ligroin bei 86° (statt 87°) schmelzen.

Das Azin α wird zur Reinigung aus Xylol umkristallisiert. Dieses ?-Dimethyl-diphenyldihydrophenazin beginnt bei 267° sich dunkler zu färben, bäckt bei 305° zusammen und ist bei 315° noch nicht geschmolzen.

0,1762 g gaben 0,5530 CO_2 und 0,1017 g H_2O.

Für $C_{26}H_{22}N_2$:

	Ber.:	Gef.:
C	86,11	85,60
H	6,13	6,46

Unlöslich in kaltem Benzol und Xylol, sehr schwer löslich in heifsem Xylol und Chloroform. In heifsem Nitrobenzol löst es sich mit ähnlicher Farbe wie das Phenoperazin.

In Eisessig oder Schwefelsäure löst es sich farblos; auf Zusatz eines Oxydationsmittels werden die Lösungen blau.

Das nicht weiter untersuchte „Azin β" beginnt bei 176° zusammenzubacken und schmilzt bei 213° zu einer roten Flüssigkeit.

b) Spaltung in Chloroform bei Zimmertemperatur.

3 g sym.-Ditolyl-diphenylhydrazin wurden in 25 ccm Chloroform gelöst und diese Lösung drei Monate im Dunkeln aufbewahrt. Ich begnügte mich mit dem Nachweis, dafs Amin entstanden war. Vom abgeschiedenen Azin wurde abfiltriert, das Filtrat verdunstet und der Rückstand mit Gasolin extrahiert. Aus dem Petroläther erhielt ich das p-Tolyl-phenylamin, welches nach Umkristallisieren aus Ligroin den richtigen Schmelzpunkt 87° zeigte.

3. p-Tetratolylhydrazin.

Wie ein Versuch mit 3 g Tetratolylhydrazin in 40 ccm Benzol, der drei Monate im Dunkeln stand, zeigte, wird die Verbindung unter diesen Umständen nicht oder kaum verändert; es wurde mehr als die Hälfte des Hydrazins wieder isoliert.

Dagegen ergab die Spaltung in Chloroform ein besseres Resultat:

3 g p-Tetratolylhydrazin wurden in 25 ccm reinem Chloroform gelöst. Nach drei Monaten hatten sich aus der grünen Lösung gelbe Kristalle abgeschieden. Diese waren p-Ditolyl-dihydrotolazin; Ausbeute 0,2 g, Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Benzol-Alkohol 274° (statt 269°), bei einer Mischprobe mit Tolazin ebenso. Aus dem Filtrat vom Tolazin wird das Chloroform mit Wasserdampf abgetrieben; der Rückstand wird in Äther gelöst und mit ätherischer Salzsäure in fünf Fraktionen gefällt. Die Fällungen werden einzeln mit Wasser und Äther behandelt. Aus den Ätherlösungen der ersten zwei Fraktionen erhält man beim Verdunsten neben Schmieren 0,5 g p-Ditolylamin. Zur Identifizierung wurde dieses ins Nitrosamin verwandelt, welches den richtigen Schmelzpunkt 101° zeigte.

4. p-Tetraanisylhydrazin.

Zur Darstellung werden 5 g reines p-Dianisylamin in 150 ccm absolutem Äther gelöst und mit 25 g Bleidioxyd vier Stunden lang auf der Maschine geschüttelt. Bleidioxyd und Bleioxyd werden abgesaugt und mit Äther ausgewaschen. Zweckmäfsig extrahiert man den Niederschlag durch einstündiges Schütteln mit Äther. Die ätherischen Lösungen werden durch ein gehärtetes Filter filtriert, um alles PbO_2 zu entfernen. Sie hinterlassen beim Eindampfen im Vakuum eine dunkle, zum Teil schon kristallisierte Masse, die mit wenig Äther verrieben, abgesaugt und mit Äther ausgewaschen wird. Man erhält so etwa 2,9 g (58% der Theorie) noch stark gefärbtes Rohprodukt

Zur Reinigung wird es in sehr wenig Benzol gelöst und mit Gasolin wieder ausgefällt, schliefslich gründlich mit Äther gewaschen.

Das reine p-Tetraanisylhydrazin bildet in der Aufsicht ein hellgraues Pulver; im Mikroskop schöne farblose Kristalle. Es schmilzt scharf bei 90,5° zu einer rotbraunen Flüssigkeit.

0,1665 g gaben 0,4483 CO_2 und 0,0938 H_2O.

0,2003 g „ 12,1 ccm Stickgas bei 23° und 711 mm Druck.

Für $C_{28}H_{28}O_4N_2$:

	Ber.:	Gef.:
C	73,62	73,43
H	6,20	6,30
N	6,16	6,32

p-Tetraanisylhydrazin löst sich spielend in Benzol und Chloroform mit gelbgrüner Farbe, leicht in Aceton mit derselben Färbung, ziemlich leicht und farblos in Äther, ziemlich schwer in Alkohol, fast gar nicht in Petroläther.

Die grofse Löslichkeit in Benzol (in 100 Gewichtsteilen rund 25 T.) und Chloroform spricht für eine Dissoziation in diesen Solventien. Die gelbgrünen Lösungen in diesen Solventien färben sich beim Erwärmen intensiv grün, bei raschem Abkühlen geht diese Färbung wieder völlig zurück. Diese Lösungen zeigen weder in der Kälte, noch in der Wärme Absorptionsstreifen im Spektralapparat.

Zur Demonstration dieser Farbreversibilität löst man etwa 0,05 g Hydrazin in 3 ccm Benzol und erhitzt über freier Flamme, bis die Lösung intensiv grün ist. Dann kühlt man sofort in Eiswasser

ab. Mit derselben Lösung kann man den Versuch noch zweimal wiederholen.

Gegen Säuren ist p-Tetraanisylhydrazin ganz aufserordentlich empfindlich. Konzentrierte Schwefelsäure löst unter prächtiger Blaufärbung, die auch beim Erwärmen bestehen bleibt; Oxydationsmittel (z. B. Bichromat) verfärben die Lösung nach grün (Absorptionsstreifen 685—710 μμ), Wasserzusatz zur blauen Schwefelsäure färbt diese rot.

Ätherische Salzsäure färbt die ätherische Lösung des Hydrazins blau; beim Kochen geht die Farbe über grün in rot über.

Sehr charakteristisch ist die Reaktion des Hydrazins mit Eisessig. Dieser löst zunächst unter prächtiger Blaufärbung; diese blaue Lösung absorbiert von 525—575 und dürfte ein chinoides Salz des Hydrazins enthalten. Alsbald aber macht sich die Spaltung in Amin + Azin bemerkbar, die Lösung ist nach etwa drei Minuten bereits rot; die rote Lösung zeigt das Absorptionsspektrum der Anisazoniumsalze (Streifen 520—540μμ). Dieser Farbenumschlag vollzieht sich beim Erwärmen natürlich noch rascher.

Die Empfindlichkeit der Eisessigreaktion ist sehr grofs: eine benzolische Lösung des Hydrazins gibt mit der Lösung von einem Tropfen Eisessig in 20 ccm Benzol noch eine Rotfärbung, mit der Lösung eines Tropfens Eisessig in 20 ccm Alkohol noch eine Blaufärbung. In ersterem Falle scheint also die geringe Menge Essigsäure mit den in benzolischer Lösung reichlich vorhandenen Dianisylstickstoffradikalen unter Bildung von Anisazoniumsalz zu reagieren, während das Hydrazin im zweiten Falle, in Alkohol, offenbar zu einem gröfseren Teile undissoziiert vorhanden ist und daher mit der Essigsäure das chinoide Salz gibt.

Gegen ganz schwache Säuren wie Kohlensäure, ist das Hydrazin unempfindlich.

In Nitrobenzol löst sich das Tetraanisylhydrazin mit roter Farbe. Diese rote Farbe hat mit der von Anisazoniumsalzen nichts zu tun; denn die Lösung zeigt nicht das Anisazoniumspektrum und gibt mit Eisessig die blaue Farbreaktion des Hydrazins. Hier ist aber die blaue Farbe viel beständiger als in einer reinen Eisessig- oder Benzol-Eisessig-Lösung und weicht erst nach geraumer Zeit der roten Anisazoniumfarbe. Es dürfte daher in der roten Lösung des Hydrazins ein Additionsprodukt von Nitrobenzol-, Dianisylstickstoff vor-

liegen. Die intensiven Färbungen derartiger Nebenvalenzverbindungen von Nitrokörpern sind schon vielfach [44]) betont worden.

Spaltung in Eisessig.

0,5 g Tetraanisylhydrazin werden in 20 ccm Eisessig gelöst. Nach fünf Minuten wird das Amin mit Wasser ausgefällt, abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen. Ausbeute mehr als 0,2 g, Schmelzpunkt 100° (statt 103°).

Das Filtrat wird mit Zinkstaub reduziert, der Zinkstaub | Anisazin abgesaugt und getrocknet und mit Toluol ausgekocht. Aus dem Toluolextrakt kristallisiert das Anisazin vom Schmelzpunkt 286° (statt 292°).

Spaltung in Aceton.

1 g Tetraanisylhydrazin wird in 20 ccm Aceton gelöst. Nach einem Tage werden die abgeschiedenen Anisazinkristalle abgesaugt, Ausbeute 0,1 g, Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Toluol 292°. Aus dem eingeengten Filtrat werden durch Gasolin weitere 0,1 g Azin abgeschieden. Schliefslich wird das Filtrat ganz verdunstet und der schmierige Rückstand mit heifsem Gasolin extrahiert. Beim Einengen dieser Extrakte scheiden sich 0,2 g Dianisylamin ab, FP. nach Umkristallisieren aus Alkohol 100° (statt 103°).

Spaltung in Benzol.

1 g p-Tetraanisylhydrazin wird in 10 ccm Benzol gelöst. Nach drei Tagen werden die abgeschiedenen Anisazinkristalle abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute an p-Dianisyl-dihydroanisazin 0,1 g, Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Toluol 291°. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand mit Gasolin ausgekocht. Bei langsamem Verdunsten der Gasolinextrakte scheiden sich neben Schmieren auch Kristallklümpchen von p-Dianisylamin ab; Ausbeute nicht ganz 0,1 g.

Durch Belichtung wird die Spaltung in Benzol wesentlich beschleunigt. Von zwei gleichen Lösungen wurde die eine im Dunkeln, die andere am besonnten Fenster aufbewahrt. Nach 2½

44) Vgl. A. Werner, Ber. 42, 4324.

Stunden ist die erstere noch hellgelb, die letztere dagegen schon rotgelb gefärbt.

5. Versuche, das Dodekanitro-tetraphenylhydrazin zu erhalten.

Das Ausgangsmaterial 2,4,6,2′,4′,6′-Hexanitrodiphenylamin gibt mit Schwefelsäure und Nitrit keine Färbung. Denn da in ihm alle Orthostellungen substituiert sind, kann sich kein Azin bilden.

Leider konnte das diesem Amin entsprechende Hydrazin trotz eifrigem Bemühen nicht erhalten werden.

Die Oxydation in Acetonlösung mit Permanganat verläuft hier anders als beim Diphenylamin. Hexanitrodiphenylamin löst sich in Aceton mit intensiv roter Farbe; diese Lösung scheint daher ebenso wie die rote Lösung in Pyridin[45]) die aci-Form zu enthalten. Daher wird das Amin in chinoider Form in Acetonlösung durch Permanganat oxydiert.

Lösungen, die das Amin als solches enthalten, wie z. B. in Eisessig, sind gelb und durch Permanganat nicht oxydabel.

Ein anderer Weg zum Hydrazin, der sich auch als ungangbar erwies, sollte die Elektrolyse des Amins oder eines Salzes sein, wenn sie an der Anode unter Vereinigung zweier Anionen verläuft:

$$\overset{+}{H}\ \overset{-}{N}< \qquad \overset{+}{K}\ \overset{-}{N}<$$
$$\vdots \quad \text{oder} \quad \vdots$$
$$\overset{+}{H}\ \overset{-}{N}< \qquad \overset{+}{K}\ \overset{-}{N}<$$

Der Mifserfolg dieser Versuche dürfte sich zum Teil daraus erklären, dafs die gut leitenden Lösungen des Amins oder eines Salzes das Anion der aci-Form enthalten, zum Teil aus hydrolytischen Erscheinungen.

Versucht wurde die Elektrolyse des Amins und des Kaliumsalzes in Pyridinlösung.[46]) An der Anode wurden hiebei nur sehr geringe schmierige Abscheidungen beobachtet.

---

45) Vgl. Hantzsch und K. S. Caldwell, Ztschr. f. physik. Ch. 61, 231, 234, 236 und 240.

46) Über deren Leitfähigkeit vgl. Hantzsch, l. c.

Das zu diesen Versuchen benützte Kaliumsalz wurde erhalten, indem Hexanitrodiphenylamin mit einer wässerigen Lösung der berechneten Menge von Kaliumhydroxyd am Wasserbad erwärmt wurde. Es bildet sich hierbei eine rote Lösung, aus der beim Erkalten das Kaliumsalz in prächtigen roten Kristallen erscheint. Es verpufft beim Erhitzen. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in heifsem leichter, in Pyridin spielend mit roter Farbe löslich. Säure fällt aus der wäfsrigen Lösung unverändertes Amin aus.

Weitere Versuche zielten darauf, aus dem Amin oder Kaliumsalz den Wasserstoff oder das Kalium mit Halogen zu eliminieren:

$$\rangle N\,H(K) + Hlg_2 + (K)H\,N\langle$$

Folgende Versuche, sämtlich ohne Erfolg, wurden in dieser Richtung unternommen:

1. Amin mit Brom in Chloroform oder Eisessig.
2. Kaliumsalz in Alkohol mit Brom in Alkohol.
   Kaliumsalz mit Brom in Chloroform.
3. Kaliumsalz mit Jod in Alkohol.
   Kaliumsalz mit Jod in Äther.
   Kaliumsalz mit Jod in wäfsriger Jodkaliumlösung.

Kapitel III.

Diarylnitrosamine und ihre Spaltungen.

Spaltung des p-Tetraanisyltetrazens.

1. p-Tetraanisyltetrazen.

2g p-Tetraanisyltetrazen wurden in 50 ccm Benzol im Kohlensäurestrom zwei Stunden lang gekocht. Die Lösung wird im Vakuum stark eingeengt, das zurückbleibende dunkle Öl mit dem doppeltem Volum Äther versetzt und mit dem Azin geimpft. Hierauf scheidet sich das p-Dianisyl-dihydroanisazin ab, das abgesaugt und mit Äther gewaschen wird; Ausbeute etwas weniger als 0,1 g, Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Toluol 292° (292°). Das Filtrat vom Anisazin wird eingedampft und der Rückstand wiederholt mit Gasolin ausgekocht. Beim Verdunsten kristallisiert aus den Petrolätherextrakten p-Dianisylamin in seiner charak-

teristischen Kristallform aus, jedoch in so geringer Menge, dafs eine Isolierung und Reinigung nicht möglich war. – Im übrigen entstanden reichlich Schmieren.

2. p-Dianisylnitrosamin.

Zur Ermittlung der abgespaltenen Stickoxydmenge wurde 1 g p-Dianisylnitrosamin in 25 ccm Xylol verkocht. Während des Kochens wird durch einen schwachen Kohlensäurestrom das gebildete NO in ein mit Kalilauge gefülltes Azotometer getrieben. In gleicher Weise wird der Prozefs auch bei den später besprochenen Nitrosaminen ausgeführt. Es wurde ein Stickoxydvolum von 94,6 ccm bei 23° und 726 mm Druck abgelesen. Gefunden: 0,11 g NO; berechnet: 0,12 g.

Zur Untersuchung der Reaktionsprodukte wurden 5 g Nitrosamin zwei Stunden lang in 30 ccm Xylol verkocht. Das Stickoxyd wird durch einen andauernd durch den Verkochungskolben geleiteten Kohlendioxydstrom entfernt; ebenso bei den später besprochenen Spaltungen von Nitrosaminen. Die erhaltene Lösung wird genau so wie bei der Spaltung des p-Tetraanisyltetrazens verarbeitet. Ausbeute an p-Dianisyl-dihydroanisazin 0,4 g Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Toluol 292° (292°). Hier liefsen sich aus den „Gasolinextrakten“ 0,3 g p-Dianisylamin isolieren; Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Alkohol 103° (103°). Aufserdem entstanden reichlich Schmieren.

3. p-Ditolylnitrosamin.

5 g Nitrosamin werden in 25 ccm Xylol drei Stunden lang gekocht. Die dunkelrote Lösung wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand in wenig absolutem Äther gelöst und mit ätherischer Salzsäure ein Gemisch von Chlorhydraten gefällt. Zur Trennung wird mit Wasser und Äther behandelt. Ungelöst bleiben dabei Schmieren, aus dem Äther läfst sich das p-Ditolylamin in einer Menge von über 2 g isolieren; FP. nach Umkristallisieren aus Ligroin 80° (statt 79°). In Wasser ist p-Ditolyl-dihydrotolazoniumchlorid gelöst, wie aus dem Absorptionsspektrum[47]) der Lösung (starker Streifen 480—495 μμ) hervorgeht.

47) H. Wieland, Ber. 41, 3498.

4. Diphenylnitrosamin.

Die Ermittelung der abgespaltenen Stickoxydmenge hat Wieland[48]) ausgeführt. Nach ihm geben 0,5 g Diphenylnitrosamin in 5 ccm Xylol verkocht nach einer Stunde 80% der theoretischen Menge NO; 3 g in 15 ccm Xylol nach 80 Minuten 90% der Theorie.

Zur Untersuchung der Reaktionsprodukte wurde hier eine gröfsere Quantität des Nitrosamins gespalten, um auch zu einem sehr kleinen Prozentsatz entstandenes Azin isolieren zu können. Es wurden 50 g Diphenylnitrosamin in 20 ccm Xylol verkocht und nachher die dunkelrote Lösung in zwei gleiche Teile geteilt. Jede Hälfte wurde für sich verarbeitet.

Erste Hälfte.

Das Xylol wird mit Wasserdampf abgetrieben und der Rückstand mit Alkohol extrahiert. Die alkoholische Lösung hinterläfst beim Eindampfen zwar noch unreines, aber schon völlig erstarrendes Diphenylamin; Ausbeute 12,1 g Rohprodukt (statt 10,6 g). Der von Alkohol ungelöste Rückstand sollte das Azin enthalten. Er wurde daher in benzolischer Lösung fraktioniert mit benzolischer Bromlösung behandelt; man erhält dabei grüne Bromide, die aber bei Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig nicht das Phenoperazin liefern.

Zweite Hälfte.

Das Xylol wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in wenig Äther gelöst und mit Petroläther gefällt. Diese Fällung wird in Äther gelöst und basische Verunreinigung mit ätherischer Salzsäure ausgefällt. Beim Verdunsten der mit Wasser gewaschenen und getrockneten Lösung hinterbleibt eine rote Schmiere, die beim Verreiben mit absolutem Alkohol ein braunes körniges Produkt liefert (2,4 g). Dieses wird aus ätherischer Lösung unter Eiskühlung mit einer benzolischen Bromlösung als Bromid gefällt. Das Bromid wird in Alkohol-Eisessig-Lösung mit Zinkstaub reduziert. Der abfiltrierte Zinkstaub wird mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und schliefslich mit Benzol ausgekocht.

48) Ann. 381, 213.

Auf Zusatz von absolutem Alkohol zum eingeengten Benzolextrakt entstand sofort eine sehr feine Fällung, die in ihrem Aussehen ganz dem Phenazinkörper glich. Leider war sie zu fein und zu wenig, um filtriert werden zu können, so dafs nicht einmal eine Schmelzpunktsbestimmung möglich war. Indes scheinen mir drei Umstände dafür zu sprechen, dafs es sich wirklich um das gesuchte Diphenyldihydrophenazin handelt:

1. Das Diphenyldihydrophenazin wird aus sehr verdünnter benzolischer Lösung nur durch Alkohol, nicht aber durch Äther gefällt; genau so verhält sich der Benzolextrakt des Zinkstaubes.

2. Versetzt man die feine Aufschlemmung, die Alkohol in der verdünnten Benzollösung erzeugt, mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht sowohl in dem Zinkstaubextrakt, wie bei Anwendung reinen Diphenyldihydrophenazins die gleiche Smaragdfarbe.

3. Und werden diese Aufschlemmungen mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt und mit Chloroform entsprechend verdünnt, so geben sie gleichgefärbte grüne Lösungen.

5. N-Nitrosocarbazol.

Zur Ermittlung der abgespaltenen Stickoxydmenge wurden 0,6 g reines Nitrosocarbazol vom Schmelzpunkt 82,5° (statt 82°) in 30 ccm Xylol verkocht. Dauer der NO-Entwicklung eine Stunde.

$$v = 56{,}0 \text{ ccm bei } 16^0 \text{ und } 727 \text{ mm Druck.}$$

Ganz als Stickoxyd berechnet entspricht dieses Volum 0,066 g NO, während die angewendete Substanzmenge 0,091 g geben sollte. Das Gas enthält aber auch Stickstoff: von dem erwähnten Volum werden 30,7 ccm über Ferrosulfatlösung gebracht, durch die 2,1 ccm nicht absorbiert wurden. Hievon ist ein Teil auf Rechnung des verwendeten Kippschen Kohlensäureapparates zu setzen; ob ein anderer Teil durch Reduktion von Stickoxyd entstand, welches eine Nitroso- zur Nitrogruppe oxydierte,[49]) läfst sich bei der geringen Menge entstandenen Stickstoffs wohl nicht entscheiden.

Zur Untersuchung der festen Reaktionsprodukte wurden 15 g reines N-Nitrosocarbazol in 60 ccm Xylol verkocht. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Kristallbrei von Carbazol; Ausbeute 6 g (statt 6,4 g), FP. 237° (statt 238°). Das Filtrat

49) Vgl. Kap. V des Theoretischen Teils.

wird im Vakuum eingedampft und der schmierige rote Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholischen Extrakte hinterlassen beim Verdunsten rote Schmieren, auf denen sich Klumpen von gelben Kristallen finden. Letztere werden losgekrazt, in wenig Äther aufgeschlemmt und filtriert. Man erhält so 0,5 –0,7 g 3-Nitrocarbazol, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Xylol rein ist und den richtigen Schmelzpunkt 210° zeigt.

0,1034 g gaben 0,2566 CO_2 und 0,0398 H_2O.

Für $C_{12}H_8O_2N_2$:

	Ber.:	Gef.:
C	67,86	67,68
H	3,82	4,31

3-Nitrocarbazol löst sich in konz. Schwefelsäure rot. In alkoholischem Kali löst es sich auch rot unter Salzbildung; Säuren fällen wieder unverändertes 3-Nitrocarbazol aus.

Ein Azin, das als Antipode des Carbazols erwartet wurde, konnte nicht erhalten werden.

6. p-Nitrodiphenylnitrosamin.

Dieses Nitrosamin wird schon beim Umkristallisieren aus Chloroform verändert. Auch bei kurzem Aufkochen einer Xylollösung im Reagensglas läßt sich abgespaltenes Stickoxyd nachweisen.

Die Spaltung in siedendem Xylol.

5 g Nitrosamin (FP. 133,5°) werden eine Stunde lang in 25 ccm Xylol gekocht. Die anfangs gelb gefärbte Lösung wird bald rot; die Stickoxydentwicklung dauert 45 Minuten.

Die Lösung wird von den abgeschiedenen Schmieren abgegossen und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol behandelt; hiebei geht das Amin in den Alkohol, während das Azin in Form brauner Flocken ungelöst bleibt. Aus der alkoholischen Lösung erhielt ich 1,8 g noch unreines Amin, das zur Identifizierung in Eisessig gelöst und mit Nitritlösung ins Nitrosamin verwandelt wurde. Letzteres zeigte nach Umkristallisieren den Schmelzpunkt 131° (statt 133,5°).

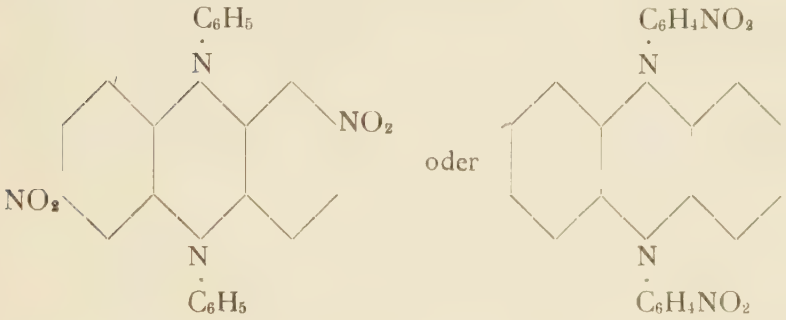
Die im Verkochungskolben zurückgebliebenen Schmieren wurden mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus der alkoholischen Lösung erhielt ich 0,5 g unreines Amin. Diesmal wurde die Identifizierung

in der Weise durchgeführt, dafs mit Zinnchlorür und Salzsäure zum p-Aminodiphenylamin reduziert und dieses durch Eisenchlorid zum Emeraldin oxydiert wurde. Das durch Alkohol nicht Gelöste ist wiederum das Azin.

Das rohe Azin von beiden Prozessen (Ausbeute 1,1 g) wird in der Weise gereinigt, dafs in wenig Chloroform gelöst und mit absolutem Alkohol gefällt wird. Durch Wiederholen dieses Prozesses erhält man das Azin rein, aber nicht kristallisiert. Aus den Mutterlaugen gewinnt man noch kleine Mengen Amin.

Ausbeute an rohem Amin: 2,4 g, an Azin: 1,1 g.

Das Dinitro-diphenyl-dihydrophenazin



wurde leider auf dem oben angegebenen Wege nur amorph erhalten. Es ist ein rotbrauner Körper, der bei 154° zu sintern beginnt und bei etwa 183° zu einer viskosen dunklen Flüssigkeit schmilzt.

0,1065 g gaben 0,2634 g CO_2 und 0,0391 g H_2O.

Für $C_{21}H_{16}O_4N_4$:

Ber.:	Gef.:
C 67,86	67,45
H 3,82	4,11

Schwefelsäure löst unter schwacher Grünfärbung, die auf Bichromatzusatz in violett umschlägt. Spielend löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig und Benzol, schwer in Alkohol und Äther. Die konzentrierte Lösung in Chloroform wird durch Alkohol oder Äther gefällt, die benzolische Lösung wegen zu geringer Konzentration nicht. Alkoholisches Kali gibt in der Kälte schwache, in der Hitze etwas stärkere Rotfärbung.

7. p-Dinitrodiphenylnitrosamin.

Das p-Dinitrodiphenylnitrosamin $(NO_2 . C_6H_4)_2N . NO$ ist bereits von Juillard[50]) als schwach orangegelber Körper beschrieben worden, der bei 150° unter Gasentwicklung schmilzt. Da mir dessen Darstellungsweise etwas langwierig erschien, wählte ich einen anderen Weg. Ich stellte zuerst nach dem Verfahren von Gnehm und Werdenberg[51]) das p-Dinitrodiphenylamin dar und verwandelte dieses in Nitrosamin.

Hiezu wurden 1,8 g reines p-Dinitrodiphenylamin in der 30fachen Menge heifsen Eisessigs gelöst und nun ein sehr grofser Überschufs (20 ccm) gesättigte Nitritlösung in der Weise zugefügt, dafs man mit dem Eintragen noch in der Hitze beginnt, damit sich kein unverändertes Amin abscheiden kann, und dann unter starker Kühlung das Eintragen fortsetzt. Schliefslich wird abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure und sehr gründlich mit Wasser gewaschen.

Das so erhaltene Produkt (unterm Mikroskop gelbe Nadeln) schmilzt ganz unscharf bei 159° (statt 150°). Aufserdem ergibt auch die Analyse, dafs es noch Amin enthält:

0,2011 g gaben 35,8 ccm Stickstoff bei 20° und 715 mm Druck.

Für $C_{12}H_9O_4N_3$ (Amin):	Ber.:	
	16,27	Gef.:
Für $C_{12}H_8O_5N_4$ (Nitrosamin):	Ber.:	19,01
	19,49	

Die leichte Spaltbarkeit dieses Nitrosamins dürfte seine Reindarstellung aus dem Amin verhindern. Eine Trennung vom beigemengten Amin liefs sich nicht durchführen. Es wurde daher das durch Amin verunreinigte Produkt zu den Spaltungen benutzt.

Zur Ermittlung der abgespaltenen Stickoxydmenge wurden 0,878 g in 30 ccm Xylol verkocht. Nach 20 Minuten ist die Gasentwicklung bereits zu Ende.

$v = 53{,}6$ ccm bei 20° und 721 mm Druck.

50) Bull. soc. chim. 33, 1172.
51) Ztschr. f. angew. Ch. 1899, S. 1051.

Ganz auf Stickoxyd berechnet, entspricht dieses Volum 0,062 g NO, während die angewendete Substanzmenge 0,091 g NO geben sollte. Das Gas enthält indes auch Stickstoff: von dem erwähnten Volum bleiben 2,8 ccm unabsorbiert durch Ferrosulfatlösung. Diese kleine Gasmenge kann nicht N_2O sein, da sie ein glimmendes Holz nicht entflammt, ist somit Stickstoff. Von diesem stammt wohl ein Teil aus dem verwendeten Kohlensäureapparat; ob ein anderer Teil durch Reduktion von Stickoxyd entstand, welches eine Nitroso- zur Nitrogruppe oxydierte,[52]) läfst sich bei der geringen Menge wohl nicht entscheiden.

Zur Isolierung der festen Reaktionsprodukte wurden 0,2 g in 275 ccm Xylol verkocht. Die ursprünglich gelbe Lösung wird unter lebhafter Stickoxydentwicklung allmählich rot. Beim Erkalten scheidet sich aus ihr das p-Dinitrodiphenylamin aus, das abgesaugt und mit Benzol gewaschen wird; Ausbeute 6,2 g, Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Aceton 213° (statt 214°). Das Filtrat vom Amin wird im Vakuum stark eingeengt und mit absolutem Alkohol versetzt. Daraufhin kristallisiert noch unreines 2,4,4′-Trinitrodiphenylamin aus; Ausbeute 0,6 g, Schmelzpunkt nach fraktioniertem Umkristallisieren aus Alkohol 184° (statt 181°)[53]) oder 189°.[54]) Die Mutterlauge enthält nunmehr noch beide Amine in geringer Menge und Schmieren. Auf das Vorhandensein eines Azins deutete nichts.

Das p-Dinitrodiphenylamin löst sich in alkoholischem Kali violett, das o,p,p′-Trinitrodiphenylamin rot.

8. Versuch, das N-Nitroso-Hexanitrodiphenylamin zu erhalten.

Das Nitrosamin des 2,4,6,2′,4′,6′-Hexanitro-diphenylamins ist noch unbekannt.

Ich versuchte, es

1. durch Zusatz von Nitritlösung zur Eisessiglösung des Amins und
2. durch Einleiten von N_2O_3 in die Eisessig- oder Acetonlösung des Amins zu erhalten.

Das Amin blieb bei diesen Versuchen unverändert.

52) Vgl. Kap. V des Theoretischen Teils.
53) Austen, B. 7, 1250.
54) Juillard l. c.

Kapitel IV.

Paarung verschiedener Radikale.

1. Diphenylstickstoff und Triphenylmethyl.

5 g Tetraphenylhydrazin und 7,2 g Hexaphenyläthan, also äquimolekulare Mengen, werden in 60 ccm Toluol am siedenden Wasserbade im Kohlensäurestrom 1½ Stunden erwärmt. Hierbei färbt sich die anfangs gelbe Lösung bald rot. Schon in der Wärme scheiden sich Kristalle ab und nach dem Erkalten sind 6,3 g prächtiger Kristalle von Triphenylmethyl-diphenylamin abgeschieden. Durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum erhält man eine weitere Kristallisation. Gesamtausbeute etwa 75% der Theorie.

Die Analysensubstanz wird aus Toluol umkristallisiert. Farblose Nadeln, die bei 172° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen, sich aber schon vorher durch Dissoziation gelb färben.

0,1087 g gaben 0,3612 CO_2 und 0,0613 H_2O.
0,1207 g „ 4,1 ccm Stickstoff bei 16° und 728 mm Druck.
0,2273 g „ 7,2 „ „ „ 16° „ 732 „ „

Für $C_{31}H_{25}N$:

	Ber.:	Gef.:	
C	90,44	90,63	
H	6,15	6,31	
N	3,40	3,77	3,54

Wenig löslich in Alkohol, Äther, kaltem Benzol oder Toluol, leicht löslich in warmem Toluol.

In siedendem Xylol dissoziiert die Verbindung in die Radikalkomponenten, was sich durch eine Rotfärbung kundgibt. Diese rote Lösung enthält also freies Triphenylmethyl und läßt sich durch Schütteln an der Luft entfärben, wobei sich Triphenylmethylperoxyd bildet. Durch rasches Abkühlen geht die Dissoziation wieder zurück.

Die Zusammensetzung aus den zwei Radikalen beweist die Spaltung mit konz. Schwefelsäure, welche in Triphenylcarbinol und Diphenylamin zerlegt. Schwefelsäure löst die Verbindung gelb auf, bei Zusatz von festem Nitrit wird die Farbe grün und bei Wasserzusatz violett. Das Triphenylcarbinol bewirkt die gelbe Farbe der

schwefelsauren Lösung. Das Diphenylamin aber gibt mit Nitrit eine Blaufärbung, die mit dem Gelb Grün liefert. Setzt man Wasser zu, so wird die gelbe Halochromie beseitigt und die Farbe der Diphenylaminreaktion erscheint.

Ferner wurden 2 g des Triphenylmethyl-diphenylamins unter Eiskühlung mit 10 ccm konz. Schwefelsäure verrieben, bis alles gelöst war. Aus der Lösung wird mit Eis das Triphenylcarbinol und das Diphenylamin gefällt. Zur Trennung wird aus ihrer ätherischen Lösung das Diphenylamin mit ätherischer Salzsäure ausgefällt; Ausbeute an Diphenylaminchlorhydrat 0,9 g (90% der Theorie). Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen und schliefslich verdunstet. Rückstand 1,2 g (98% der Theorie). Durch die Behandlung mit ätherischer Salzsäure wurde ein Teil des Triphenylcarbinols in Triphenylchlormethan verwandelt. Es wird daher mit Lauge gekocht und das Carbinol schliefslich aus Alkohol umkristallisiert, worauf es den richtigen Schmelzpunkt 159° zeigt.

2. Ditolylstickstoff und Triphenylmethyl.

2 g Tetratolylhydrazin und 2,4 g Hexaphenyläthan werden in 25 ccm Toluol 1½ Stunden am Wasserbade erwärmt. Der Luftsauerstoff wird durch Kohlendioxyd ferngehalten. Der gröfste Teil (20 ccm) des Toluols wird im Vakuum abdestilliert. Beim Erkalten scheidet sich das Triphenylmethyl-p-ditolylamin in farblosen Kristallen ab. Ausbeute: 1,3 g. Zur Reinigung wird in heifsem Benzol gelöst und mit heifsem Alkohol versetzt; beim Erkalten scheidet sich die analysenreine Substanz ab.

0,1450 g gaben 0,4779 CO_2 und 0,0922 H_2O.

0,1385 g „ 4,3 ccm Stickstoff bei 18° und 718 mm Druck.

Für $C_{33}H_{29}N$:

	Ber.:	Gef.:
C	90,14	89,89
H	6,67	7,11
N	3,19	3,37

Der Körper färbt sich bei 158° dunkler und schmilzt bei 164° zu einer roten Flüssigkeit.

Im chemischen Verhalten gleicht er der oben besprochenen Grundsubstanz. Die Dissoziation in die freien Radikale erfolgt hier bei etwas höherer Temperatur.

3. Dianisylstickstoff und Triphenylmethyl.

Gießt man zu einer verdünnten Lösung von Hexaphenyläthan in Benzol unter Kohlendioxyd eine ebensolche von Tetraanisylhydrazin im Überschuß, so verschwindet das Triphenylmethylspektrum in wenigen Minuten.

Zur Darstellung des Triphenylmethyl-p-Dianisylamins wurden 2,0 g Triphenylmethylessigesterverbindung und 1,25 g Tetraanisylhydrazin in Benzol gelöst und blieben so zwei Stunden unter Kohlendioxyd stehen. Dann wurde zur Entfernung überschüssigen Triphenylmethyls an der Luft geschüttelt, das gebildete Peroxyd abfiltriert und das Filtrat am Dampfbad eingedampft. Der schmierige Rückstand wird beim Verreiben mit Äther kristallinisch. Ausbeute 2,2 g Rohprodukt. Zur Reinigung kristallisiert man aus Aceton um.

Farblose Prismen, die bei 156° zu einer roten Flüssigkeit schmelzen, sich aber schon bei 149° dunkler färben.

0,1316 g gaben 0,4057 CO_2 und 0,0761 H_2O.

Für $C_{33}H_{29}O_2N$:

Ber.:	Gef.:
C 84,02	84,08
H 6,22	6,47

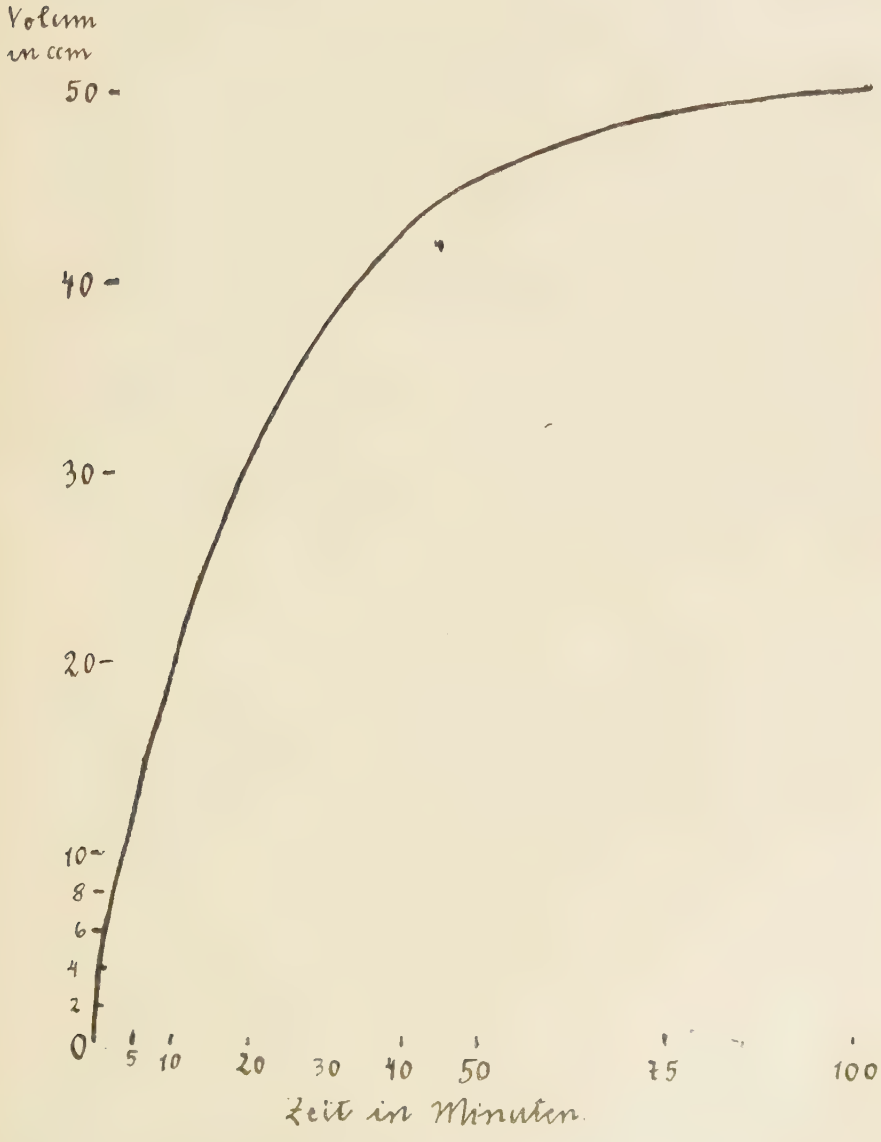
Sehr leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol und Äther.

Durch Schwefelsäure wird der Körper gelb (Carbinolsulfat!) gelöst. Diese Lösung wird auf Zusatz eines Oxydationsmittels dunkelgrün (gelbes Carbinolsulfat → blaues Anisazoniumsalz), die grüne Lösung auf Wasserzusatz rot (rotes Anisazoniumsalz). (Vgl. die analoge Reaktion des Triphenylmethyl-diphenylamins, ferner die Reaktion des p-Tetraanisylhydrazins mit Schwefelsäure!)

Durch Erhitzen läßt sich das Triphenylmethyl-dianisylamin nicht wieder in seine Komponenten Triphenylmethyl und Dianisylstickstoff spalten. Erst nach längerem Kochen färbt sich eine Xylollösung gelb und schließlich rot, ohne aber das Triphenylmethylspektrum zu zeigen. Es scheint hierbei schon weitergehende Zersetzung stattzufinden.

4. Dianisylstickstoff und Stickoxyd.

0,5 g Tetraanisylhydrazin wurden in 10 ccm Benzol gelöst. Diese Lösung wurde in ein Fläschchen gebracht, welches durch einen



Schlauch mit der oberen Mündung eines mit Kalilauge gefüllten Azotometers verbunden war. Nachdem Azotometer und Fläschchen

durch einen Kohlensäurestrom von Luft befreit waren, wurden beide mit NO_2-freiem Stickoxyd gefüllt. Dann wurden Zuleitungsrohr des Azotometers und Ableitungsrohr des Fläschchens geschlossen und das Stickoxyd stets unter schwachem Überdruck durch höhergestellte Azotometerbirne gehalten. Das die Hydrazinlösung enthaltende Fläschchen wurde nun auf der Maschine kräftig geschüttelt. Erst beim Schütteln erfolgt eine hinreichende Berührung der Lösung mit dem Gase, welche zur sichtbaren Reaktion führt. In umstehender graphischer Darstellung der NO-Absorption sind die Zeiten (vom Beginn des Schüttelns an gerechnet) auf der Abszisse, die absorbierten Volumina auf der Ordinate aufgetragen. Wie ersichtlich, findet sofort eine sehr energische Absorption statt, etwa $^1/_6$ des gesamten absorbierten Volums in den ersten drei Minuten. Nach ungefähr $1^1/_2$ Stunden ist die Reaktion beendet.

Absorbiert wurden 51,5 ccm NO bei 716 mm Druck und 19°, entsprechend 0,059 g NO, während 0,066 g berechnet werden.

Beim Verdunsten der benzolischen Lösung hinterbleiben fast 0,6 g Dianisylnitrosamin, das noch nicht völlig rein ist (FP. 75°). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Sprit zeigt es den Schmelzpunkt 78° (statt 79°).

5. Dianisylstickstoff und Sauerstoff.

Mit ganz derselben Apparatur, wie unter 4. angegeben, wurde auch das Verhalten von p-Tetraanisylhydrazin gegen Sauerstoff geprüft. Die Apparatur war mit Sauerstoff gefüllt, im Fläschchen war eine Lösung von 0,5 g des Hydrazins in 10 ccm Benzol. Binnen zwei Stunden fand keine merkliche Verkleinerung des Sauerstoffvolums statt.

Kapitel V.

Bildung organischer Radikale durch Kathodenstrahlen.

Verwendet wurde der Goldsteinsche Apparat, den Herr Schlenk in freundlicher Weise zur Verfügung stellte. Das Vakuum wird in diesem Apparat durch Kokoskohle, die mit flüssiger Luft gekühlt wird, hergestellt. Ich kühlte auch den Teil, der die zu be-

strahlenden Stoffe enthielt, mit flussiger Luft, um so eine Temperatur zu erreichen, bei der sich die gebildeten Radikale nicht verändern.

Das hellgelbe Hexaphenyläthan färbt sich bei der Bestrahlung braun bei weifser Lumineszenz.

Tetraphenylhydrazin färbt sich bereits nach wenigen Sekunden grün, nach einer halben Minute ist die Farbe sehr intensiv. Gleichzeitig zeigt es eine prachtvolle violette Kathodolumineszenz.

Gleich verhält sich das Tetratolylhydrazin.

Das sym.-Ditolyldiphenylhydrazin färbt sich dunkelgelb.

Alle Präparate nehmen wenige Minuten nach Ausschalten der Bestrahlung wieder ihre ursprüngliche Farbe an. Sie sind unverändert, wie aus ihrem Schmelzpunkt hervorgeht:

Tetraphenylhydrazin: FP. 141°.

sym.-Ditolyldiphenylhydrazin: FP. 120,5 vor und nach der Bestrahlung.

Die Diarylnitrosamine scheinen durch Kathodenstrahlen nicht in ihre Radikale dissoziiert zu werden. Beim Diphenylnitrosamin ist keine Vertiefung der Farbe bemerkbar.

Lebenslauf.

Am 20. März 1887 wurde ich zu Wien geboren. Mein Vater ist der K. K. Universitätsprofessor Ernst Lecher, wohnhaft in Wien. Meine Mittelschulbildung genofs ich am K. K. Staatsgymnasium zu Prag II (Stephansgasse), woselbst ich 1905 die Maturitätsprüfung absolvierte. Ich widmete mich dem Studium der Chemie zunächst an der K. K. Deutschen Karl Ferdinands-Universität zu Prag. Seit dem Sommersemester 1907 bin ich an der Münchner Universität eingeschrieben. Mein Verbandsexamen absolvierte ich hier am 24. Oktober 1908, mein Doktorandum am 28. Oktober 1909. Vom Wintersemester 1908/09 bis zum Sommersemester 1910 einschliefslich war ich Assistent am Kgl. Chemischen Laboratorium des Staates.